This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

UC-NRLF
$B 263 463

Theo. Mo. Chem.

LIBRARY

OF THE

UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Received Nov 1886

Accessions No. 32512 Shelf No.

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE

DE CHIMIE

9316. — PARIS. IMPRIMERIE A. LAHURE
9, rue de Fleurus, 9

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE

DE CHIMIE

FONDÉE

SUR LES PRINCIPES DE LA THERMOCHIMIE

AVEC EMPLOI DES DONNÉES CALORIMÉTRIQUES

COMPRENANT

Les matières indiquées par les Programmes du 2 Août 1880

POUR LA CLASSE DE PHILOSOPHIE ET L'EXAMEN DU BACCALAURÉAT

PAR

ALFRED DITTE

PROFESSEUR DE CHIMIE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE CAEN

PARIS

DUNOD, ÉDITEUR

Libraire des corps des Ponts et Chaussées et des Mines

49, QUAI DES AUGUSTINS, 49

M DCCC LXXXIV

Droits de traduction et de reproduction réservés

QD511
D5

325/2

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE Ier

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES CORPS.

§ 1. — ÉTUDE GÉNÉRALE DES CORPS.

Des corps. 1
Observations 1
Expériences. 1

§ 2. — OBSERVATIONS GÉNÉRALES A FAIRE SUR LES CORPS.

État des corps. 2
Forme extérieure. — Cristaux. 2
Relations entre les diverses formes cristallines d'un corps. 3
Forme type. 3
Systèmes cristallins. 4
Forme primitive ou fondamentale. 5
Formes secondaires ou dérivées. 5
Formes incompatibles. 5
Dimorphisme 6
Trimorphisme. 7
Cristaux imparfaits. 7
Couleur des corps. 7
Passage de la lumière à travers les corps. 7
Corps opaques. 8
Corps translucides. 8
Corps transparents. 8
Odeur des corps 8
Saveur des corps. 8

§ 3. — EXPÉRIENCES GÉNÉRALES AUXQUELLES ON DOIT SOUMETTRE LES DIVERS CORPS.

Dureté. 8
Corps durs. — Corps mous. 8
Échelle de dureté. 9

Fragilité 9
Clivage. 9
Plans de clivage 10
Déformation des corps mous. 10
Réduction d'un corps en feuilles. 10
Laminoir. 10
Malléabilité 11
Réduction d'un corps en fils. 11
Filière; banc à tirer. 11
Ductilité 12
Consistance des liquides. 12
Divisibilité de la matière. — Constitution des corps. 12
Particules élémentaires; leur mouvement. 13
Densité des solides. 13
Densité des liquides. 13
Densité des gaz. 13
Solubilité des corps solides. 14
Variations de la solubilité avec la température 15
Coefficient de solubilité. 15
Courbes de solubilité 15
Solubilité des gaz. 16
Coefficient de solubilité. 16
Dissolution d'un mélange de gaz. 17
Cristallisation. 17
Par fusion. 17
Par sublimation 17
Par dissolution. 18
Réactions et réactifs. 18
De l'éther 18
Échange de mouvements entre l'éther et la matière pesante. . . . 18
Corps simples 19
Corps composés. 19

§ 4. — DES CORPS SIMPLES EN GÉNÉRAL.

Corps simples. 20

§ 5. — DES CORPS COMPOSÉS EN GÉNÉRAL.

Mélange 20
Combinaison 20

§ 6. — CARACTÈRES DE LA COMBINAISON.

Distinction entre la combinaison et le mélange. 21
Phénomènes thermiques qui accompagnent la combinaison. 21
La combinaison envisagée comme un changement d'état. 23
Réactions exothermiques ou directes. 23
Réactions endothermiques ou indirectes. 24
Principes fondamentaux de la mécanique chimique. 25
Principe des travaux moléculaires. 25
Principe de l'équivalence calorifique des transformations chimiques. . 25
Conséquences 26

Principe du travail maximum. 26
Théorème de la nécessité des réactions. 26

§ 7. — CIRCONSTANCES DANS LESQUELLES S'EFFECTUENT LES RÉACTIONS

Réactions exothermiques ou directes — Combinaisons. 26
Action de la chaleur. 27
Action de l'électricité. 27
Action de la lumière. 27
Action des agents mécaniques. 27
Action des corps poreux. 28
Actions catalytiques. 28
Réactions exothermiques ou directes. — Décompositions. 28
Corps explosifs. 28
Réactions endothermiques ou indirectes. — Combinaisons. 28
État naissant. 29
Réactions endothermiques ou directes. — Décompositions. 29
Réactions inverses. 29
Phénomènes d'équilibre 30

CHAPITRE II

DES CORPS SIMPLES.

§ 8. — CORPS SIMPLES EN GÉNÉRAL. — LEUR NOMENCLATURE.

Nomenclature des corps simples. 31
Métalloïdes et métaux. 31
Groupement des corps simples en familles. 32
Tableau synoptique des métalloïdes. 32
Tableau synoptique des métaux. 33
Modifications allotropiques. — Corps condensés. 33

§ 9. — DES MÉTAUX EN GÉNÉRAL.

Propriétés générales. 34
Point de fusion. 34
Point d'ébullition 34
Couleur 34
Densité. 35
Dureté. 35
Ténacité 35
Malléabilité. — Ductilité. 35
Cristallisation. 36

§ 10. — ÉTUDE PARTICULIÈRE DES MÉTAUX.

HYDROGÈNE.

Conductibilité pour la chaleur et l'électricité. 36
Liquéfaction 36
Appareil de M. Cailletet pour la liquéfaction des gaz. 37
Densité. 38

Endosmose 39
Passage à travers les cloisons poreuses 39
Passage à travers un tube de fer 41
Solubilité 41
Préparation 41, 107, 121, 122, 190

§ 11. — DES MÉTALLOÏDES EN GÉNÉRAL.

Propriétés générales 42

§ 12. — ÉTUDE PARTICULIÈRE DES MÉTALLOÏDES.

OXYGÈNE.

Liquéfaction 42
Densité 43
Solubilité 43
Oxygène condensé. — Ozone 43
Propriétés de l'ozone 43
Préparation de l'oxygène 44, 92, 93, 213, 249

SOUFRE.

Conductibilité 44
Cristallisation 44
Fusion 45
Densité 45
Solubilité 45
Soufre allotropique insoluble 45
Action de la chaleur sur le soufre 46
Préparation du soufre 46
Extraction par la méthode des calcaroni 46
Extraction par voie de distillation 48
Raffinage du soufre 48
Usages du soufre 50

AZOTE.

Liquéfaction 50
Densité 50
Solubilité 50
Préparation 50, 134, 248, 249

PHOSPHORE.

Propriétés générales 50
Cristallisation 51
Action de l'oxygène 51
Action sur l'organisme 51
Allumettes phosphorées 51
Préparation du phosphore 52, 235, 236
Phosphore condensé ou phosphore rouge 52
Propriétés du phosphore rouge 52
Transformation du phosphore blanc en phosphore rouge et transformation inverse 53
De la tension de transformation 53

Analogies entre les transformations du phosphore et la formation ou la condensation des vapeurs. 54
Usages du phosphore rouge. 55

CHLORE.

Propriétés 56
Liquéfaction 57
Densité. 57
Solubilité. 57
Préparation. 57, 124, 125

CARBONE.

Propriétés générales. 57
Variétés de carbone. 57
Carbone amorphe. 58
Noir de fumée. 58
Préparation. 58
Charbon de bois. 59
Charbon de sucre. 59
Propriétés du carbone amorphe. 60
Absorption des gaz par le carbone amorphe. 60
Liquéfaction du chlore. 60
Graphite 61
Diamant. 61
Couleur. 61
Dureté. 61
Cristallisation. 61
Action de la chaleur. 62
Taille du diamant. 62
Prix du diamant. 63
Usages du diamant. 63
Combinaisons du carbone avec les autres éléments. 64

SILICIUM.

Préparation. 64, 116, 197
Silicium amorphe. 64
Silicium cristallisé. 64

CHAPITRE III

DES CORPS COMPOSÉS EN GÉNÉRAL, LEUR NOMENCLATURE. — LOIS NUMÉRIQUES DES COMBINAISONS.

§ 13. — LOIS DES POIDS ET DES PROPORTIONS DÉFINIES.

I. — LOI DES POIDS.

Loi des poids ou de Lavoisier. 65

II. — LOI DES PROPORTIONS DÉFINIES.

Loi des proportions définies. 65

§ 14. — COMPOSÉS BINAIRES, LEUR NOMENCLATURE. — LOI DES PROPORTIONS MULTIPLES.

I. — **Combinaison de deux métaux entre eux.**

Alliages. 66

II. — **Combinaisons des métaux avec l'oxygène.**

Oxydes. 66
Nomenclature des oxydes. 66

LOI DES PROPORTIONS MULTIPLES.

Loi des proportions multiples. 66
Complément de la nomenclature des oxydes. 68

III. — **Combinaisons des métalloïdes avec l'oxygène.**

Acides. 68
Nomenclature des acides. 68

IV. — **Combinaisons formées par l'union de deux corps simples quelconques.**

Corps formés par un métalloïde et un métal. 69
Corps formés par deux métalloïdes entre eux 69

§ 15. — LOIS DE GAY-LUSSAC.

Lois de Gay-Lussac. 79
1re loi 71
2e loi 71
Conséquences des lois de Gay-Lussac. 71
Calcul de la densité de vapeur d'un corps composé. 71
Calcul de la composition en volumes d'un corps composé. 72

§ 16. — COMPOSÉS TERNAIRES, LEUR NOMENCLATURE.

I. — **Composés ternaires oxygénés.**

Sels 73
Nomenclature des sels. 73
Sels acides. 74
Sels basiques. 74

II. — **Composés ternaires non oxygénés.**

§ 17. — LOIS DES ÉQUIVALENTS.

I. — **NOMBRES PROPORTIONNELS ET ÉQUIVALENTS EN POIDS.**

Nombres proportionnels. 75
Équivalents. 75
Équivalents des métaux. 76
Équivalents des métalloïdes. 76
Équivalents des corps composés. 77

II. — DES ÉQUIVALENTS EN VOLUME.

Équivalents en volume des corps simples. 77
Équivalents en volume des corps composés. 78
Calcul des densités des vapeurs ou des gaz. 78
Calcul des densités de vapeur des corps simples. 79
Densités théoriques 79

III. — POIDS ATOMIQUES.

Poids atomiques. 79
Comparaison des équivalents en poids et des poids atomiques. 80

§ 18. — NOTATION SYMBOLIQUE. — FORMULES CHIMIQUES.

Notation symbolique. 81
Formules représentatives des réactions chimiques 82

CHAPITRE IV

DES COMPOSÉS BINAIRES.

§ 19. — COMPOSÉS BINAIRES FORMÉS DE DEUX MÉTAUX.

DES ALLIAGES EN GENERAL.

Alliages. 84
Couleur 84
Point de fusion. 84
Action de la chaleur. 84
Usages 85
Préparation. 85

ALLIAGES D'HYDROGÈNE. — PHÉNOMÈNES DE DISSOCIATION.

ALLIAGE DE SODIUM ET D'HYDROGÈNE 85
Action de la chaleur. 86
Dissociation. Loi des tensions de dissociation. 87
Variation de la tension de dissociation avec la température. 88
AUTRES ALLIAGES D'HYDROGÈNE 88

§ 20. — COMPOSÉS BINAIRES FORMÉS PAR UN MÉTALLOÏDE ET UN MÉTAL.

I. — Métaux et oxygène.

DE LA COMBUSTION.

Oxydes métalliques 89
Combustions vives. 90
Combustions lentes 90

DES OXYDES EN GENERAL.

Propriétés générales. 91
Solubilité. 91

Chaleur de formation. 92
Action de la chaleur sur les oxydes. 92
Préparation de l'oxygène par l'oxyde de mercure. 92
Préparation de l'oxygène par le bioxyde de manganèse. 95
Action de l'oxygène sur les oxydes. 94

PROTOXYDE D'HYDROGÈNE OU EAU.

Combustion de l'hydrogène. 94
Combustion sous l'influence d'une flamme. 95
Combustion sous l'influence d'une étincelle. 95
Combustion sous l'influence d'une compression. 96
De la flamme. — Flammes homogènes. 96
Température des flammes. 96
Éclat des flammes. 96
Lumière de Drummond. 97
Température de la flamme de l'hydrogène. 97
Chalumeau à gaz oxhydrique. 97
Eau solide ou glace. 98
Cristallisation de l'eau. 100
Eau liquide. 100
Eau gazeuze 101
Action de la chaleur. — Dissociation de l'eau. 101
Action de l'électricité. — Composition de l'eau en volume. 102
Synthèse de l'eau par l'eudiomètre. 102
Rôle de l'eau comme dissolvant. 103
Température d'inversion. 104
Rôle de l'eau dans les réactions. 104
Combinaisons de l'eau avec les corps simples. 105
Liquéfaction du chlore 105
Combinaisons de l'eau avec les corps composés. 106
Hydrates. 106
Action des métaux sur l'eau. 106
Analyse de l'eau en poids 107
Préparation de l'hydrogène en décomposant l'eau par le fer. . 107
Action de l'hydrogène sur les oxydes. 108
Synthèse de l'eau. — Méthode de MM. Dumas et Boussingault. 109

II. — Métaux et soufre.

DE LA COMBUSTION EN GÉNÉRAL.

Action du soufre sur les métaux 110
De la combustion en général. 111

DES SULFURES EN GÉNÉRAL.

Sulfures 111
Action de l'oxygène sur les sulfures. 112
Action des métaux. 112

ACIDE SULFHYDRIQUE.

Circonstances de formation. 113
Liquéfaction. 113
Solubilité. 113

Densité. 113
Action sur l'économie. 113
Action de la chaleur. 113
Action des métaux. 114
Action de l'hydrogène sur les sulfures. 114
Action de l'oxygène. 114
Préparation 115, 126, 192

III. — Métaux et chlore.

DES CHLORURES EN GÉNÉRAL.

Chlorures 115
Action de la chaleur. 115
Solubilité. 116
Action des métaux. 116
Préparation du silicium. 116
Action de l'oxygène sur les chlorures. 116

ACIDE CHLORHYDRIQUE.

Circonstances de formation. 117
Action de la chaleur. 117
Tube chaud et froid. 118
Liquéfaction 118
Densité 119
Action de l'eau 119
Préparation de la dissolution d'acide chlorhydrique. 119
Action du charbon. 120
Action des métaux. 120
Préparation de l'hydrogène 121
Appareil à préparation continue. 122
Action de l'hydrogène sur les chlorures. 123
Action de l'oxygène sur l'acide chlorhydrique. 123
Action du chlore sur l'eau. 123
Action des oxydes sur l'acide chlorhydrique. 125
Préparation du chlore 124
Préparation du chlore sec. 125
Action des sulfures sur l'acide chlorhydrique. 125
Préparation de l'acide sulfhydrique 126
Appareil à préparation continue. 126
Préparation de l'acide chlorhydrique. 126, 192

IV. — Métaux et azote.

AZOTURES EN GÉNÉRAL.

Azotures 126

AMMONIAQUE.

Circonstances de formation. 126
Propriétés générales. 127
Liquéfaction 127
Densité. 128

Solubilité 128
Ammoniaque liquide 128
Appareil Carré pour la fabrication de la glace 129
Combinaisons avec l'eau 130
Action des métaux 132
Action de l'oxygène 132
Action du charbon 133
Action du chlore 133
Action de l'acide chlorhydrique 133
Action du chlore en présence de l'eau 134
Préparation de l'azote 134
Action de l'acide sulfhydrique 135
Préparation 135

V. — Métaux et phosphore.

PHOSPHURES EN GENERAL.

Phosphures 136

PHOSPHURES D'HYDROGÈNE.

Phosphore gazeux d'hydrogène 136
Densité 136
Solubilité 136
Action de la chaleur 136
Action des métaux 137
Action de l'oxygène 137
Action de l'acide chlorhydrique 137
Phosphure liquide d'hydrogène 137
Préparation du phosphure gazeux 137
Phosphure gazeux spontanément inflammable 138
Phosphure gazeux non spontanément inflammable . . . . .

VI. — Métaux et carbone.

CARBURES DE FER.

Fontes 139
Fonte grise 139
Fonte blanche 139
Acier 139

CARBURES D'HYDROGÈNE.

I. — CARBURES D'HYDROGENE EN GENERAL.

Généralités sur les carbures d'hydrogène 140

II. — ACETYLENE.

Préparation 141
Décomposition de l'acétylène 142
Action de la chaleur. — Condensation avec formation de benzine . . . 142
Action de la chaleur. — Décomposition 143
Explosion de l'acétylène 143

Densité. 143
Action de l'hydrogène. 144
Action de l'oxygène. 144
Action du chlore. 144

III. — ETHYLENE.

Circonstances de formation. 145
Liquéfaction. 145
Densité. 145
Solubilité 145
Action de la chaleur. 145
Action de l'hydrogène. 145
Action de l'oxygène. 146
Action du chlore. 146
Action de l'eau. 147
Préparation. 147

IV. — FORMENE.

Circonstances de formation. 147
Liquéfaction. 148
Solubilité. 148
Densité. 148
Action de la chaleur. 148
Action de l'oxygène. 148
Action du chlore. 148
Préparation. 149

§ 21. — COMPOSÉS BINAIRES FORMÉS DE DEUX MÉTALLOIDES.

I. — Métalloïdes et oxygène.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU CARBONE.

I. — ACIDE CARBONIQUE.

Circonstances de formation. 150
Liquéfaction. 150
Solidification 152
Densité. 153
Solubilité. 153
Action de la chaleur. 153
Action du charbon sur les oxydes. 153
Action du charbon sur l'acide carbonique. 154
Action des métaux. 155
Préparation. 155, 223, 224

II. — OXYDE DE CARBONE.

Circonstances de formation. 156
Liquéfaction 156
Densité 156
Solubilité. 156
Action de la chaleur. 156

Action de l'oxygène. 156
Action des oxydes. 157
Emploi de l'oxyde de carbone en métallurgie comme réducteur. . 157
Action sur l'économie. 158
Action de l'eau sur le charbon rouge. 158
Préparation de l'oxyde de carbone. 159

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'AZOTE.

Caractères généraux. 159

I. — PROTOXYDE D'AZOTE.

Circonstances de formation. 160
Liquéfaction. 161
Solidification 161
Densité. 161
Solubilité. 161
Action de la chaleur. 161
Explosion du protoxyde d'azote. 162
Action de l'hydrogène. 162
Action du charbon. 162
Action sur l'économie 163
Préparation. 163, 233

II. — BIOXYDE D'AZOTE.

Circonstances de formation. 163
Liquéfaction. 163
Densité. 163
Solubilité. 163
Action de la chaleur. 163
Action de l'oxygène. 163
Combustions dans le bioxyde d'azote. 164
Action de l'hydrogène. 165
Préparation. 166, 170

III. — ACIDE HYPOAZOTIQUE.

Circonstances de formation. 166
Propriétés. 166

IV. — ACIDE AZOTIQUE.

ACIDE ANHYDRE 167
ACIDE MONOHYDRATÉ 167
Circonstances de formation. 167
Action de l'eau. 167
Action de la chaleur. 168
Action de la lumière. 168
Rôle oxydant de l'acide azotique. 168
Action de l'hydrogène. 168
Action des métaux sur l'acide concentré. 169
Action des métaux sur l'acide étendu. 170
Préparation du bioxyde d'azote. 170

Action de l'acide chlorhydrique. — Eau régale. 172
Usages de l'acide azotique. 172
Préparation. 173, 224

COMBINAISONS OXYGÉNÉES DU PHOSPHORE.

ACIDE PHOSPHORIQUE.

ACIDE PHOSPHORIQUE ANHYDRE. — Combustion vive du phosphore dans l'oxygène. 173
Préparation de l'acide phosphorique anhydre. 174
Propriétés. 175
Action du charbon. 175
Action de l'eau. — Hydrates d'acide phosphorique. 175
ACIDE PHOSPHORIQUE TRIHYDRATÉ 175
Préparation. 176
Oxydation lente du phosphore à l'air humide. 177
Propriétés de l'acide phosphorique trihydraté. 177

COMBINAISONS OXYGÉNÉES DU SOUFRE.

I. — ACIDE SULFUREUX.

Circonstances de formation. — Combustion du soufre dans l'oxygène. . 179
Liquéfaction. 179
Solidification du mercure au moyen de l'acide sulfureux liquide. 180
Solidification. 181
Densité. 181
Solubilité. 181
Action de la chaleur. 181
Action de l'hydrogène. 182
Action des métaux. 183
Action de l'oxygène 183
Action du charbon. 183
Action du chlore. 183
Action de l'acide sulfhydrique. 183
Action des oxydes. 184
Usages. 184
Préparation. 184, 188, 190

II. — ACIDE SULFURIQUE.

ACIDE SULFURIQUE ANHYDRE 185
Circonstances de formation. 185
Densité. 185
Action de la chaleur. 185
Action de l'eau. 185
ACIDE SULFURIQUE MONOHYDRATÉ 186
Action de l'eau. 186
Action de la chaleur. 186
Action de l'hydrogène. 187
Action des métaux sur l'acide concentré. 187
Préparation de l'acide sulfureux. 188
Action des métaux sur l'acide étendu. 189
Préparation de l'hydrogène. 190

Action du soufre. 190
Action du carbone. 190
Préparation de l'acide sulfureux dissous. 190
Action des chlorures. 191
Préparation de l'acide chlorhydrique 192
Action des sulfures. 192
Préparation de l'acide sulfhydrique. 192
Usages de l'acide sulfurique. 192
Circonstances de formation de l'acide sulfurique hydraté. 192
Préparation de l'acide sulfurique hydraté. 193
Préparation industrielle dans les chambres de plomb. 194
Concentration de l'acide sulfurique. 196

COMBINAISONS OXYGÉNÉES DU CHLORE.

Propriétés générales. 196

COMBINAISONS OXYGÉNÉES DU SILICIUM.

ACIDE SILICIQUE OU SILICE.

Circonstances de formation. 197
Propriétés. 197
Action de l'eau. 198

II. — Combinaisons non oxygénées formées par l'union de deux métalloïdes quelconques.

BISULFURE DE CARBONE.

Circonstances de formation. 198
Solidification. 199
Solubilité. 199
Densité. 199
Action de la chaleur. 199
Action des métaux. 200
Action de l'oxygène. 200
Action des oxydes d'azote. 201
Action des oxydes métalliques 201
Action sur l'économie 201
Préparation. 201

AZOTURE DE CARBONE OU CYANOGÈNE.

Circonstances de formation. 202
Liquéfaction. 202
Densité. 203
Solubilité. 203
Paracyanogène ou cyanogène condensé. 203
Lois de la transformation du paracyanogène en cyanogène. . . 203
Action de la chaleur sur le cyanogène. 204
Explosion du cyanogène. 204
Action de l'oxygène. 204

Action de l'hydrogène. — Acide cyanhydrique. 205
Propriétés générales de l'acide cyanhydrique. 205
Action de l'oxygène sur l'acide cyanhydrique. 205
Densité de l'acide cyanhydrique. 205
Action des métaux sur le cyanogène. 205
Cyanures. 206
Préparation du cyanogène. 206

CHAPITRE V.

DES COMPOSÉS TERNAIRES.

Composés ternaires. 208

§ 22. — DES SELS.

I. — Des sels en général.

I — COMPOSITION DES SELS.

Sels oxygénés. 208
Sels neutres. 208
Sels acides; sels asiques. 209
Sels non oxygénés. 210
Sels binaires. 210

II. — PROPRIÉTES GENERALES DES SELS.

Saveur. 210
Couleur. 210
Action de la chaleur sur les sels. 211
Préparation de l'oxygène par la décomposition du chlorate de potasse. 213
Action de la lumière sur les sels. 213
Action de l'électricité sur les sels. 213
Action des métaux sur les sels. 214
Précipitation des métaux. 214

III. — ACTION DE L'EAU SUR LES SELS.

1° Solubilité. 215
Variation de la solubilité avec la température. 215
Courbe de solubilité. 216
Phénomènes thermiques qui accompagnent la dissolution. . . . 216
2° Combinaison de l'eau avec les sels. 217
Eau d'interposition. 217
Eau de combinaison. — Sels hydratés. 217
Action de la chaleur sur les sels hydratés. 218
Dissociation des sels hydratés. 218
Sels efflorescents; sels déliquescents. 219
3° Action décomposante de l'eau sur les sels. 220
Dissociation des sels par l'eau. 220
Lois de cette dissociation par l'eau. 221

IV. — ACTIONS RECIPROQUES DES ACIDES, DES BASES ET DES SELS.

1° Action des acides sur les sels 222
Lois de Berthollet. 222
Préparation de l'acide carbonique. 223
Préparation de l'acide azotique monohydraté. 224
2° Action des bases sur les sels 226
Lois de Berthollet. 226
3° Action des sels sur les sels. 228

II. — Propriétés générales des principaux genres de sels.

I. — CARBONATES.

Propriétés générales. 228
Action de la chaleur. 229
Action de l'hydrogène. 229
Action du carbone. 230
Action des acides. 230
Préparation. 230

II. — SULFATES.

Action de la chaleur. 230
Action du charbon. 231
Caractères des sulfates. 231

III. — AZOTATES.

Action de la chaleur. 232
Préparation du protoxyde d'azote. 233
Action du soufre. 234
Action du charbon. 235
Action d'un mélange de soufre et de charbon. 235

IV. — PHOSPHATES.

Action de la chaleur. 236
Action du charbon. 236
Préparation du phosphore. 236
Purification du phosphore. 237

§ 23. — DES SUBSTANCES ORGANIQUES EN GÉNÉRAL.

Substances organiques. 237
Matières organisées. 238
Action de la chaleur. 238
Substances organiques quaternaires. 238
Matières organiques azotées. 238
Matières organisées azotées. 238
Action de la chaleur. 239

CHAPITRE VI.

DES MÉLANGES.

I. — AIR ATMOSPHÉRIQUE.

Propriétés de l'air. 240
L'air est un mélange. 240
Expérience de Lavoisier. 241
De la combustion dans l'air. 242
Produits de la combustion. 242
De la respiration. 243
Composition de l'air en volume. 244
Composition de l'air en poids. 245
Acide carbonique contenu dans l'air. 246
Causes qui tendent à introduire de l'acide carbonique dans l'atmosphère. 246
Causes qui tendent à faire diminuer l'acide carbonique de l'atmosphère. 247
Eau contenue dans l'air. 248
Matières solides en suspension dans l'air. 248
Extraction de l'azote de l'air par le phosphore. 248
Extraction de l'azote de l'air par le cuivre. 249
Extraction de l'oxygène de l'air. 249

II. — EAUX NATURELLES.

Gaz dissous dans l'eau. 251
Composition des gaz dissous dans l'eau. 251
Matières solides dissoutes. 252
Carbonate de chaux. 252
Sulfate de chaux. 253
Chlorure de sodium. 253
Matières organiques. 253
Eaux potables. 253
Essais auxquels on reconnaît qu'une eau est potable. 254
Eaux minérales. 254
Eaux alcalines. 254
Eaux sulfureuses. 254
Eaux ferrugineuses. 254
Eaux salines. 254
Eaux des mers. 254

III. — COMBUSTIBLES MINÉRAUX.

1° Charbons naturels. 255
Anthracite. 255
Houille. 255
Houilles grasses. 256
Houilles maigres. 256
Grisou des mines de houille. 256
Lignites. 256
Jais. 256
2° Charbons artificiels. 256
Coke. 256

Charbon de bois. 257
Préparation du charbon de bois. — Procédé des meules. 258
Distillation du bois. 259
Noir animal. 260
Préparation du noir animal. 260

IV. — GAZ D'ECLAIRAGE.

Composition du gaz d'éclairage. 261
Préparation du gaz d'éclairage. 261
Épuration physique du gaz. 262
Épuration chimique du gaz. 263
Propriétés du gaz d'éclairage. 264
Becs à gaz. 265
Bec bougie. 265
Bec papillon. 265
Bec Manchester. 266
Becs à galerie. 266
De la flamme. 267
Flamme homogène; flamme hétérogène. 267
Constitution de la flamme d'un gaz composé. 268
Transformation d'une flamme homogène en flamme hétérogène. . 269
Conditions du maximum d'éclat d'une flamme. 270
Refroidissement d'une flamme. 270
Propriété des toiles métalliques. 270
Lampe des mineurs. 271

V. — DE LA TERRE.

Enveloppe solide du globe. 272
Roches sédimentaires ou stratifiées. 272
Roches plutoniques ou ignées. 272
Roches sédimentaires. 272
Argiles. 272
Calcaires. 272
Gypse. 273
Sables, grès. 273
Roches ignées. 273
Eléments de ces roches; quartz, feldspaths, micas. 273
Minerais métalliques. 274
Filons. 274
Amas métallifères. 274
Terre arable. 274

TABLEAUX

DE QUELQUES DONNÉES NUMÉRIQUES RELATIVES AUX QUANTITÉS DE CHALEUR DÉGAGÉES DANS LA FORMATION DES COMPOSÉS LES PLUS SIMPLES.

I. — Formation des gaz par l'union de leurs éléments gazeux. . . 276
II. — Formation des sels solides depuis l'acide et la base anhydres, tous deux solides. 277
III. — Formation des sels solides depuis l'acide anhydre gazeux, et la base solide. 277

IV. — Formation des principaux composés chimiques, les composants et le composé étant pris sous l'état physique qu'ils présentent à 15° 278
V. — Formation des oxydes métalliques. 279
VI. — Formation des chlorures métalliques. 280
VII. — Formation des sulfures métalliques. 281
VIII. — Formation du cyanogène et de ses composés. 282
IX. — Formation des principaux oxysels solides à partir de leurs éléments pris dans l'état qu'ils occupent à 15°. 283
X. — Hydratation des acides et des bases anhydres. 284
XI. — Hydrates formés par les acides et les bases en se combinant à des proportions d'eau différentes vers 15°.. 285
XII. — Dissolution des principaux oxysels anhydres ou hydratés dans 400 équivalents d'eau vers 15°. 286
XIII. — Dissolution des principaux chlorures anhydres ou hydratés dans 400 équivalents d'eau vers 15°. 287
XIV. — Formation des principaux sels dans l'état dissous ou précipité, au moyen des acides dissous vers 15°. 288
XV. — Formation de quelques substances organiques. 289
XVI. — Formation des sels ammoniacaux solides. 289
XVII. — Chaleur de dissolution dans l'eau des principaux corps gazeux rapportés au même volume. 290
XVIII — Changements d'états isomériques des corps simples. 290
XIX. — Chaleur latente de fusion de quelques corps, simples ou composés.. 291
XX. — Chaleur latente de vaporisation de quelques corps, simples ou composés, rapportés au même volume gazeux. 291

AVANT-PROPOS

En abordant l'étude de la chimie, la plupart des élèves se figurent faussement qu'en cette science tout est affaire de mémoire ; ils ne voient généralement pas, au delà des faits et des formules qu'il faut apprendre par cœur, les lois générales qui sont le lien des faits et qu'il ne suffit pas de confier à la mémoire.

Pourtant il en est de la chimie comme des autres sciences ; la mémoire y joue un rôle ; mais ce n'est pas le principal. On ne sait pas les mathématiques pour avoir appris et retenu des énoncés de théorèmes et des formules ; il faut surtout comprendre la liaison de ce qu'on a appris ; de même on ne sait pas la chimie pour savoir les propriétés des corps, leurs modes de préparation, les formules de leurs réactions ; tous ces faits particuliers dérivent de lois générales qui en font l'unité.

Ainsi en découvrant le *principe du travail maximum*, et les conséquences qui en découlent, M. Berthelot nous a appris non seulement à expliquer des réactions, mais encore à les prévoir ; à calculer à l'avance ce qui se passera quand deux ou plusieurs corps seront mis en présence dans des conditions déterminées. De même les *lois de la dissociation* découvertes par M. H. Sainte-Claire Deville nous conduisent à définir les conditions de l'équilibre qui s'établit entre deux réactions inverses l'une de l'autre et simultanément possibles. D'une façon générale, une applica-

tion raisonnée des lois des combinaisons et des décompositions permet de dire le plus souvent, même avant de faire l'expérience, pourquoi telle réaction est certaine, pourquoi telle autre est impossible; comment telle action qui commence sans difficulté s'arrête d'elle-même au bout de quelque temps; comment enfin tel phénomène qui a lieu dans certaines circonstances ne se produit plus dans d'autres, en apparence cependant toutes semblables.

Ce livre, tout en étant élémentaire, a pour but de montrer aux élèves comment les faits particuliers dépendent des lois générales, et de leur faciliter l'intelligence de la chimie. On peut enseigner cette science de deux façons bien différentes : On peut d'abord étudier en détail les propriétés d'un corps et exposer ses divers modes de préparation. Par cette méthode, on risque fort de surcharger la mémoire de l'élève de faits dont il ne se rend pas compte, qu'il ne peut comprendre encore, et que par suite il retiendra difficilement. Mais on peut aussi grouper les réactions de façon à montrer comment elles s'enchaînent et s'expliquent les unes les autres; ainsi présentées, elles deviendront claires, intelligibles et, par suite, plus faciles à retenir.

Pour amener les élèves à se rendre compte des faits, c'est-à-dire à les relier aux lois générales qui les expliquent, il convient, dans l'exposition, de partir des faits les plus simples pour s'élever graduellement aux plus complexes. Il faut ne parler d'une réaction ou d'un phénomène que lorsqu'on peut l'expliquer en s'appuyant sur ce qui a été précédemment exposé. C'est la méthode que nous avons adoptée en écrivant ce traité; il diffère des livres analogues d'abord par l'ordre dans lequel les faits sont présentés, ensuite par l'emploi constant des données thermiques dont il est indispensable de montrer à l'élève le rôle capital et l'usage nécessaire. Quelques tables placées à la fin de l'ouvrage renferment les principales données numériques de la thermochimie; toutes sont extraites des tableaux publiés par M. Berthelot dans son *Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie*, ou dans l'*Annuaire du bureau des longitudes* pour 1883. Ces tables, destinées à être consultées à chaque instant par les élèves, leur permettront de se rendre compte de toutes les réactions qu'ils ont à étudier. Certains des nombres qui s'y trouvent sont d'ailleurs

répétés dans des notes, à propos des réactions qu'ils concourent à expliquer.

Ce traité comprenant toutes les matières qui, en vertu de l'arrêté du 2 août 1880, font partie du programme de la philosophie s'adresse surtout aux élèves de cette classe. Pour la première fois depuis leur sixième, ils se retrouvent, et non sans quelque appréhension, en présence de la chimie ; cette inquiétude disparaîtrait s'ils étaient bien convaincus que la chimie s'adresse à leur intelligence; habitués à réfléchir, ils voudraient mieux comprendre ce qu'ils apprennent, et ils retiendraient avec facilité les réactions qu'ils auraient bien comprises; sans aucun doute alors ils poursuivraient avec plaisir l'étude d'une science que trop souvent ils négligent par suite de l'opinion erronée qu'ils en ont.

Décembre 1883.

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE

DE CHIMIE

CHAPITRE PREMIER

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES CORPS

§ 1. — ÉTUDE GÉNÉRALE DES CORPS.

1. Des corps. — On donne le nom de *corps* à tous les objets pesants qui nous entourent, à toutes les substances qui tombent directement sous nos sens. Étudier un corps, c'est chercher à découvrir ce qui permet de le distinguer de tous les autres; c'est examiner la manière dont il se comporte dans diverses circonstances ; en un mot, c'est s'efforcer de connaître ses *qualités* ou *propriétés*. Pour arriver à cette connaissance, les chimistes ont recours soit à des *observations* soit à des *expériences*.

2. Observations. — *Observer* ou *faire une observation*, c'est étudier le corps tel qu'il se présente à nous; c'est constater à l'aide de notre intelligence, et par l'intermédiaire de nos sens, des faits tels que la nature nous les présente, faits qui existent d'une matière absolument indépendante de notre volonté. Pour observer un minéral, par exemple, nous examinerons quelle est sa forme, sa couleur, s'il est dur ou mou, s'il présente une odeur ou une saveur quelconque ; nous regarderons quelles sont les substances qui l'environnent, comment il est placé au milieu d'elles, etc...., toutes choses qui sont ainsi, pour une raison ou pour une autre, mais qui n'ont en aucune manière été déterminées par notre volonté; aussi comprend-on sans difficulté que la seule observation ne puisse donner qu'une connaissance bien imparfaite des corps.

3. Expériences. — Mais il est possible d'observer avec nos sens, seuls ou aidés du secours de divers instruments, des faits volontai-

rement provoqués. Revenons à notre minéral; à l'aide d'un marteau, nous saurons s'il est résistant ou fragile; en le brisant, nous verrons quel aspect présente la cassure. En le plaçant dans l'eau ou dans tel autre liquide, nous saurons s'il s'y dissout ou non, nous pourrons même voir s'il se dissout peu ou beaucoup. En l'approchant d'une flamme, nous saurons s'il peut brûler ou fondre, etc... Toutes ces opérations sont des *expériences*. Ici nos sens ne suffisent plus pour nous apprendre ce que nous voulons savoir; il faut nous aider d'un marteau, d'un liquide, d'une flamme, etc..., en un mot, il faut tout d'abord préparer le phénomène que l'on veut observer, le faire naître, car il ne se produirait pas de lui-même. Nous faisons en réalité deux opérations distinctes et successives : la première consiste à préparer, à faire naître un phénomène; la seconde consiste à l'observer, et l'ensemble de ces deux opérations constitue une expérience.

Ainsi, *faire des expériences* ou *expérimenter*, c'est observer non pas les choses telles qu'elles se présentent à nous, mais des faits que nous provoquons volontairement en plaçant les corps considérés dans telles ou telles conditions différentes de celles qu'offre la nature. L'observation et l'expérience réunies permettent d'effectuer une étude approfondie de tous les corps.

Il résulte de là que l'étude méthodique d'une substance, quelle qu'elle soit du reste, doit commencer par des observations qui font connaître de suite quelques-unes de ses propriétés essentielles.

§ 2. — OBSERVATIONS GÉNÉRALES A FAIRE SUR LES CORPS.

4. État du corps. — La simple vue nous apprend si, dans les conditions actuelles, le corps examiné est *solide*, *liquide* ou *gazeux*.

5. Forme extérieure. Cristaux. — Lorsqu'il s'agit d'un corps solide, plusieurs cas peuvent se présenter : s'il est question d'un être vivant, la forme extérieure est le plus ordinairement compliquée et difficile à décrire; souvent il en est encore ainsi des substances minérales, mais dans un certain nombre de circonstances, un cas très remarquable se présente. L'objet étudié se termine par des lignes droites, par des angles bien nets, par des arêtes vives, tels sont le cristal de roche ou quartz (*fig.* 1), le sucre candi, l'alun, etc... ; la forme extérieure du corps est alors régulière et bien définie; elle est déterminée seulement par des plans, des angles et des droites, c'est un *solide géométrique;* nous avons là ce qu'on appelle un *cristal;* tout corps qui présente cette apparence est dit *cristallisé*.

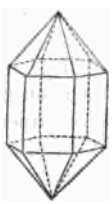


Fig. 1. — Cristal de quartz.

L'étude détaillée des formes régulières qu'un corps peut affecter est l'objet de la *cristallographie* et de la *minéralogie*, mais le chimiste doit les connaître au moins d'une façon sommaire, car souvent la forme d'un cristal lui suffit pour caractériser le corps qu'il examine.

6. Relations entre les différentes formes cristallines d'un corps. — Un corps susceptible de cristalliser, ne le fait pas nécessairement toujours sous la même forme géométrique, il peut en présenter plusieurs en apparence très-différentes. Considérons le diamant, par exemple; ses cristaux n'offrent pas toujours le même aspect : tantôt ce sont des *cubes* qui ont 6 faces (*fig.* 2), tantôt des *octaèdres* qui en ont 8

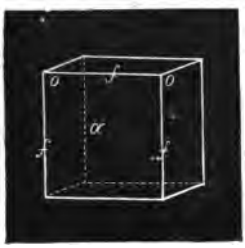


Fig. 2. — Cube.

Fig. 3. — Octaèdre.

(*fig.* 3); on le trouve parfois en solides compliqués présentant 24 ou même 48 faces; mais il est à remarquer que ces figures se lient entre elles d'une manière très naturelle, elles ne sont que des modifications plus ou moins complètes les unes des autres, et toutes peuvent se rattacher à l'une d'entre elles, prise comme point de départ, ou comme *forme type*.

Pour le faire comprendre, prenons le cube dont les 6 faces sont des carrés, et coupons chaque arête par un plan qui lui soit parallèle,

Fig. 4. — Cube tronqué sur les arêtes.

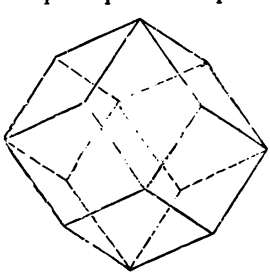


Fig. 5. — Dodécaèdre rhomboïdal.

tout en faisant des angles égaux avec les deux plans dont cette arête est l'intersection; nous aurons 12 facettes *d* (*fig.* 4) dont les plans pro-

longés se couperaient de manière à constituer un solide à 12 faces qui sont des losanges, le *dodécaèdre rhomboïdal* (*fig.* 5). Coupons au contraire les 6 angles solides qui constituent les sommets du cube par un plan également incliné sur les 3 plans qui forment cet angle trièdre, il en résultera 8 facettes *o* (*fig.* 6) qui, en s'agrandissant, produisent l'aspect de la *fig.* 6 *bis*, et dont les plans prolongés se couperaient de ma-

Fig. 6. — Cube tronqué sur les angles.

Fig. 6 *bis*. — Cube tronqué sur les angles, dans lequel les arêtes du cube ont disparu.

nière à former l'*octaèdre régulier* (*fig.* 7), solide dont les 8 faces sont des triangles équilatéraux. En modifiant de diverses façons nos arêtes et nos angles, nous arriverions de même à des figures plus complexes que le diamant présente encore, et nous verrions que ces modifications s'effectuent suivant des lois parfaitement déterminées; nous pourrons donc, en partant du *cube*, y rattacher un certain nombre de solides réguliers, qu'on en peut déduire par des constructions géométriques simples.

Fig. 7. — Octaèdre régulier.

Fig. 8. — Cube.

On appelle *système cubique* l'ensemble des formes géométriques que l'on peut faire ainsi dériver du *cube*, par des modifications effectuées suivant les lois de la cristallographie.

7. Systèmes cristallins. — D'une manière plus générale, on

appelle *système cristallin* un groupe de formes géométriques qui peuvent toutes se rattacher simplement à l'une d'entre elles arbitrairement choisie. On donne le nom de *forme type*, *forme primitive* ou de *forme fondamentale* à la forme choisie comme point de départ, et dont on fait dériver géométriquement toutes les autres, qui portent le nom de *formes secondaires* ou *dérivées*.

Fig. 9. — Prisme droit à base carrée.

Fig. 10. — Prisme droit à base rhombe.

L'expérience a montré que toutes les formes connues de cristaux naturels ou artificiels, peuvent se ramener à 6 types distincts dont les caractères sont parfaitement tranchés ; chacun de ces 6 types constitue la *forme fondamentale* ou *la base d'un groupe* ou *système cristallin*. Toutes les formes qui rentrent dans un de ces systèmes peuvent se déduire géométriquement de la forme fondamentale du système, mais elles sont *incompatibles* avec celles qui entrent dans un autre groupe; c'est-à-dire que si l'on considère deux cristaux appartenant à deux systèmes différents, il n'est pas possible de les obtenir en modifiant par des constructions géométriques une *même* forme fondamentale.

Fig. 11. — Prisme hexagonal régulier.

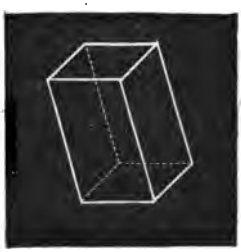


Fig. 12. — Prisme oblique à base rhombe.

Les formes fondamentales qui ont été arbitrairement choisies pour types sont :

Le *cube* (*fig.* 8) ;

Le *prisme droit à base carrée* (*fig.* 9);
Le *prisme droit à base rhombe* (*fig.* 10);
Le *prisme hexagonal régulier* (*fig.* 11);
Le *prisme oblique à base rhombe* (*fig.* 12);
Le *prisme oblique à base de parallélogramme* (*fig.* 13).

Elles correspondent à 6 systèmes cristallins, savoir :
Le *système cubique* ou *régulier;*
Le *système quadratique* (ou du *prisme droit à base carrée*);
Le *système orthorhombique* (ou du *prisme droit à base rhombe*);

Fig. 13. — Prisme oblique à base de parallélogramme.

Fig. 14 — Rhomboédre.

Le *système hexagonal* (ou du *prisme hexagonal régulier*); on l'appelle aussi souvent système *rhomboédrique*, en faisant dériver ses formes du *rhomboèdre* (*fig.* 14) considéré comme type;

Le *système clinorhombique*, de κλίνειν, pencher (ou du *prisme oblique à base rhombe*);

Le *système triclinique* (ou du *prisme oblique à base de parallélogramme*).

8. Dimorphisme. — Dans la très grande majorité des cas, les diverses formes sous lesquelles un corps cristallise, peuvent toutes dériver de l'une d'entre elles, et rentrent ainsi dans un même système cristallin. Cela n'a cependant pas toujours lieu; quelquefois un même corps peut affecter deux formes cristallines *incompatibles*, c'est-à-dire qu'il est impossible de faire dériver géométriquement d'un même type, et qui se rattachent soit à des systèmes différents, soit, dans un même système, à 2 formes fondamentales différentes. On dit alors que le corps est *dimorphe;* tels sont : le soufre, dont les cristaux dérivent tantôt d'un prisme droit rhomboïdal, tantôt d'un prisme oblique à base rhombe; le carbone qui cristallise dans le système cubique (diamant), ou dans le système rhomboédrique (graphite), etc...

Les corps dimorphes sont très rares; parmi les 600 à 700 espèces minérales cristallisées aujourd'hui connues, il y en a 20 à peine qui sont dimorphes.

Un corps peut aussi cristalliser sous trois formes incompatibles, on dit alors qu'il est *trimorphe ;* il n'y a guère à citer que l'acide titanique, comme présentant cette propriété d'une façon certaine.

9. — On voit que, grâce à la rareté des cas de *dimorphisme* et de *trimorphisme*, on peut regarder la forme cristalline comme un caractère essentiel des diverses substances chimiques. Les cristaux, d'ailleurs, ne sont pas toujours isolés et nets ; ils peuvent être déformés, quand par exemple leur développement a été gêné dans une direction, pendant qu'il s'effectuait librement dans un autre ; ils peuvent être accolés les uns aux autres; ils peuvent enfin se pénétrer. Mais la valeur des angles dièdres reste constante pour un même corps, de sorte qu'avec un peu d'habitude, et en ayant recours à la mesure de ces angles, on peut toujours arriver à définir géométriquement le cristal, même imparfait ou partiellement brisé, que l'on examine.

10. Couleur. — La couleur des corps est indiquée par les yeux et donne souvent des renseignements de très haute importance ; certaines méthodes analytiques sont fondées sur les diverses colorations que présentent les *précipités*, ou dépôts, produits dans telles ou telles circonstances. Il faut bien remarquer, cependant, que la coloration d'un corps dépend beaucoup de la manière dont on l'examine, et de l'état sous lequel il se présente : une mince feuille d'or est *jaune* quand elle est éclairée par de la lumière qui se réfléchit à sa surface; elle paraît *verte*, lorsque cette lumière la traverse, quand par exemple on regarde le ciel à travers une feuille d'or collée sur une lame de verre; enfin de l'or en poussière très fine est d'un beau *violet* foncé.

D'une manière générale, une substance réduite en poudre très ténue n'a pas la même nuance que lorsqu'elle est en gros fragments, et la lumière qui la traverse n'a pas non plus la même teinte que les rayons qu'elle réfléchit. Cela tient à ce que la couleur d'un corps dépend beaucoup de l'état de sa surface ; quand on l'éclaire avec de la lumière blanche, il en absorbe une certaine partie, et suivant qu'il absorbe ou qu'il laisse échapper les rayons de telle ou telle couleur, la lumière qu'il réfléchit, celle qui le traverse, ou celle qu'il diffuse, changent de composition ; par suite la teinte qu'il offre à nos yeux est différente.

Lorsqu'on examine un corps par transparence, sa couleur peut aussi varier avec son épaisseur, et l'on s'en rend bien compte; car, si une substance donnée absorbe certains des rayons dont l'ensemble constitue la lumière blanche, cette absorption sera, au moins dans certaines limites, d'autant plus complète que la couche du corps considéré, interposée entre l'œil et la lumière, sera plus considérable. C'est ainsi que l'eau pure, incolore sous une petite épaisseur, présente une teinte bleu-verdâtre, quand on regarde à travers un tube de 5 à 6 mètres de long rempli de ce liquide.

11. — Enfin, au point de vue de la façon dont la lumière se com-

porte en traversant les corps, il y a trois cas à distinguer : dans le premier, la matière considérée interposée entre l'œil et la source lumineuse intercepte toute lumière; on dit alors qu'elle est *opaque;* tels sont le marbre, les métaux, etc... Dans le deuxième, la substance laisse passer plus ou moins de rayons lumineux, mais sans permettre à l'œil de distinguer la forme des corps situés au delà; on dit alors qu'elle est *translucide*, comme le verre dépoli, la porcelaine, l'albâtre, etc...; certains corps, opaques sous une grande épaisseur, sont translucides quand on les réduit en feuilles minces; tel est l'or. Enfin, dans le troisième cas, la substance interposée laisse parfaitement distinguer à travers elle la forme des objets placés par derrière; tels sont l'air, l'eau, le verre, etc..., qu'on appelle substances *transparentes*.

12. Odeur. — Elle constitue une donnée fort importante à connaître et parfois caractéristique; celles du camphre, du musc, etc., permettraient à elles seules de reconnaître ces matières.

13. Saveur. — La saveur fournit des renseignements analogues; celle du sucre, par exemple, ne saurait être confondue avec le goût du sel de cuisine.

§ 3. — EXPÉRIENCES GÉNÉRALES AUXQUELLES ON DOIT SOUMETTRE LES DIVERS CORPS.

14. — Les observations que nous venons d'indiquer peuvent être très rapidement effectuées; après qu'on les a faites, il convient de soumettre la matière étudiée à diverses expériences ayant pour but d'en faire connaître certaines propriétés importantes qui échappent à la simple observation. Il est naturel de s'adresser tout d'abord aux expériences les plus simples, suivant la recommandation de Descartes : « Pour le commencement, il vaut mieux ne se servir que des expé« riences qui se présentent d'elles-mêmes à nos sens, et que nous ne « saurions ignorer, pourvu que nous y fassions tant soit peu de ré« flexion, que d'en chercher de plus rares et étudiées. » (*Discours de la Méthode*, 6e partie.)

15. Dureté. — Les corps solides n'ont pas tous la même consistance; les uns, comme la cire, se laissent aisément pétrir entre les doigts, on dit qu'ils sont *mous;* les autres, tels que l'acier, sont très difficiles à déformer, on dit qu'ils sont *durs*. Il y a d'ailleurs différents degrés dans la dureté; tandis que l'ongle peut rayer certaines substances, le plomb par exemple, il en est d'autres, comme le verre, le cuivre, l'argent, sur lesquelles il n'a pas d'action, mais qu'une pointe d'acier attaque facilement; il en est enfin qui résistent à cette dernière.

Afin de pouvoir comparer entre elles les diverses substances, au point de vue de la dureté, les minéralogistes ont choisi comme termes

de comparaison, 10 minéraux qui constituent une *échelle de dureté*, et qui sont :

1° *Talc* (silicate de magnésie hydraté);
2° *Gypse* (sulfate de chaux hydraté);
3° *Spath d'Islande* (carbonate de chaux);
4° *Spath fluor* (fluorure de calcium);
5° *Apatite* (chlorophosphate de chaux);
6° *Feldspath orthose* (silicate d'alumine et de potasse);
7° *Quartz* (silice);
8° *Topaze* (fluosilicate d'alumine);
9° *Corindon* (alumine);
10° *Diamant* (carbone).

L'ongle raye les deux premiers termes de la série, l'acier les cinq premiers.

Cette échelle une fois constituée, on s'appuie sur le principe que *tout corps qui en raye un autre est plus dur que lui*, et alors avec ces minéraux on cherche à rayer la matière que l'on examine; si, par exemple, la topaze l'entame mais non le quartz, on dit que sa dureté est comprise entre 7 et 8. On voit qu'avec cette manière d'opérer, la dureté d'un corps est toujours exprimée par un nombre compris entre 1 et 10.

16. Fragilité. — La *fragilité* d'un corps, c'est-à-dire la facilité plus ou moins grande avec laquelle il se brise, ne correspond pas à son degré de dureté; un corps très dur peut être en même temps très fragile. C'est ainsi que le plus dur de tous, le diamant, est très facile à briser. En frappant d'un coup de marteau un diamant posé sur une enclume on le réduirait en fragments, tout comme s'il s'agissait d'un simple morceau de verre, et pourtant ce dernier est bien moins dur, puisqu'il est rayé par une pointe d'acier. Au contraire, le plomb, qu'il est si facile d'entamer avec l'ongle, s'aplatit sous le marteau sans se rompre.

Ces deux exemples suffisent à établir que la dureté et la fragilité sont des propriétés tout à fait différentes.

17. Du clivage. — Un morceau de verre que l'on brise d'un coup de marteau se réduit en une multitude de fragments qui présentent toutes les formes imaginables, mais il n'en est pas toujours ainsi; un cristal rhomboédrique de spath d'Islande, par exemple, éclate sous le choc d'un marteau, mais tous ses fragments sont des rhomboèdres; ceux-ci, brisés à leur tour, donnent d'autres morceaux de dimensions moindres mais qui sont encore des rhomboèdres, et cela se répète toujours, si petits que soient les fragments considérés.

La plupart des corps cristallisés sont dans ce cas; quand on les frappe avec un marteau, au lieu de se briser d'une manière quelconque, ils se laissent séparer avec plus ou moins de facilité suivant certaines

directions déterminées qui sont toujours les mêmes pour une même matière cristallisée, et qui font entre elles des angles dont la constance est aussi rigoureuse que celle des angles dièdres constitués par les faces du cristal ; il en résulte que les fragments ont toujours des formes géométriques.

On donne le nom de *clivage* à cette séparation facile de la substance suivant des directions déterminées, que l'on désigne sous le nom de *plans de clivage*. Il y a tantôt un, tantôt deux, tantôt trois directions ou plans de clivage.

Les corps cristallisés possèdent seuls des plans de clivage ; quelques substances, comme l'ardoise, peuvent à la vérité se séparer en couches presque parallèles entre elles, mais ce parallélisme n'est qu'apparent, il tient à la structure de la roche, formée de couches qui se sont successivement déposées les unes sur les autres, et qu'il est alors facile de séparer ; jamais les angles que ces couches font entre elles ne présentent la constance de ceux que forment les uns avec les autres des véritables plans de clivage.

18. Déformation des corps mous. — Nous venons de voir que certains corps solides se brisent sous le marteau, tandis que d'autres se déforment, s'aplatissent sans se rompre. On profite de cette dernière propriété pour réduire en lames ou en fils les substances qui la possèdent, mais toutes ne se laissent pas mettre sous ces formes avec une égale facilité, et il est très important, au point de vue industriel, de savoir ce qu'il en est ; on y arrive à l'aide de deux instruments particuliers, le *laminoir* et la *filière*.

19. Réduction d'un corps en feuilles. — Cette opération s'effectue avec le *laminoir*. On appelle ainsi un instrument essentiellement

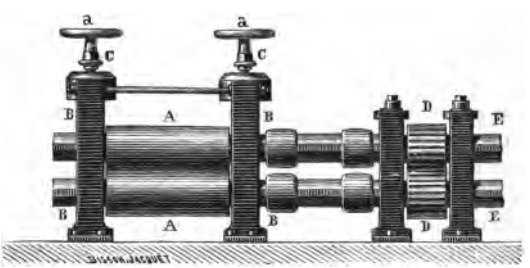


Fig. 15. — Laminoir.

composé de deux cylindres ou rouleaux en acier AA (*fig.* 15) montés sur des supports de fonte, et disposés l'un en face de l'autre, de telle façon que leurs axes soient respectivement parallèles. Les rouleaux laissent entre eux un certain intervalle qui, à l'aide de deux vis *a c*, peut

être à volonté augmenté ou diminué. Les cylindres AA sont adaptés à des tiges d'acier BB munies d'engrenages DD, reliés eux-mêmes en E à une roue qu'on fait mouvoir à la main, si le laminoir est petit, qui reçoit son mouvement d'une machine à vapeur, si les dimensions de l'instrument sont considérables. Les rouleaux AA tournent tous deux autour de leur axe, mais en sens contraire l'un de l'autre, si bien qu'ils entraînent dans leur marche tout objet que l'on place dans l'intervalle qui les sépare; comme ils ne peuvent pas s'écarter, ils aplatissent l'objet en question à mesure qu'ils l'entraînent, car pour passer entre eux, celui-ci ne peut pas conserver une épaisseur plus grande que celle de l'intervalle de séparation.

Quand on veut laminer un corps après s'être assuré qu'il ne se brise pas sous le marteau, on le façonne en une plaque que l'on amincit à l'une de ses extrémités, afin qu'elle puisse être introduite dans l'espace vide compris entre les rouleaux, puis on met ces derniers en mouvement; ils entraînent avec eux la plaque qui, en passant, s'aplatit et s'allonge, et on obtient ainsi une nouvelle lame dont l'épaisseur est égale à la distance des deux cylindres. Pour l'amincir davantage on agit sur les vis *aC*, de manière à rapprocher les cylindres, et on fait de nouveau passer la plaque entre eux; on recommence l'opération en rapprochant de plus en plus les cylindres, et l'on diminue ainsi graduellement l'épaisseur de la lame. C'est par ce procédé que l'on fabrique dans l'industrie les feuilles de tôle, de fer, de cuivre, de zinc, de plomb, etc.

On appelle *malléabilité* la propriété qu'ont les corps de se laisser réduire en feuilles, et plus celles que l'on peut obtenir sans déchirures sont minces, plus le corps considéré est *malléable*. Celui qui l'est le plus est l'or; viennent ensuite, dans l'ordre décroissant de malléabilité: l'argent, le cuivre, l'étain, le plomb, le zinc et le fer.

20. Réduction d'un corps en fils. — Cette opération se fait à l'aide de la filière, plaque d'acier fondu FI (*fig.* 16), percée d'une série de trous, 1, 2, 3, etc., dont les diamètres sont de plus en plus petits et qu'on serre fortement dans un étau. Après avoir façonné en une barre mince le corps à essayer, on amincit cette barre à l'une de ses extrémités, on l'engage dans le plus grand trou, et saisissant l'extrémité avec une pince, on tire à soi de manière à faire passer toute la barre dans le trou; elle est obligée, pour cela, de diminuer le diamètre, et en même temps elle s'allonge. Cela fait, on présente au second trou l'extrémité amincie et on tire avec la pince, la barre passe, son diamètre se réduit de nouveau et elle s'allonge encore; puis on recommence l'opération dans le troisième trou, et ainsi de suite.

Quand on veut obtenir des fils d'une très grande longueur, on modifie un peu la disposition de l'instrument; la filière est placée en B sur des supports convenables, au milieu d'une lourde table appelée *banc à tirer* (*fig.* 16). Le fil, au lieu d'être saisi avec une pince, est attaché en

un point d'une bobine C, et comme celle-ci tourne autour de son axe en tirant fortement sur le fil, ce dernier s'enroule sur elle à mesure qu'il traverse la filière; on fait tourner la bobine plus ou moins vite au moyen d'engrenages D, reliés par une poulie E et par une courroie de transmission *a* à une machine à vapeur, ou mis en mouvement par un moteur quelconque. Une fois que le fil a traversé un trou de la filière, on le reporte sur un dévidoir A, on engage son extrémité dans le trou suivant, puis on l'attache à la bobine C que l'on fait

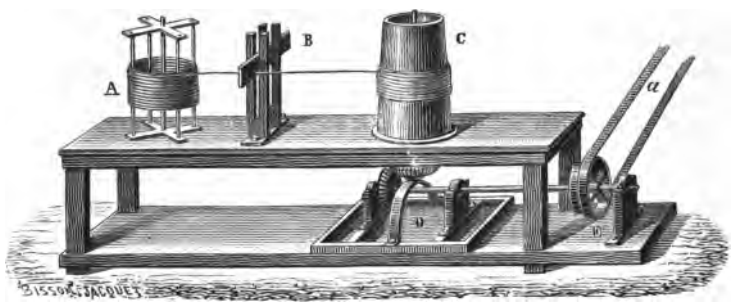


Fig. 16. — Filière et banc à tirer.

tourner jusqu'à ce qu'il ait passé tout entier par le trou considéré; on le reporte de nouveau sur le dévidoir A, puis on l'engage dans le troisième trou, et, ainsi de suite, jusqu'à ce que le fil ait passé successivement par les différents trous de la filière.

On appelle *ductilité* la propriété que présentent certaines substances de se laisser étirer en fils, et l'on dit qu'un corps est d'autant plus *ductile*, qu'on peut le réduire en fils plus fins. L'or est le plus ductile de tous, puis viennent dans l'ordre de ductilité, l'argent, le fer, le cuivre, le zinc, l'étain, le plomb.

21. Consistance des liquides. — On ne peut pas dire des liquides qu'ils sont durs ou qu'ils sont mous, et cependant eux non plus n'ont pas tous la même consistance; les uns, comme l'eau, l'alcool, l'éther, peuvent se mouvoir très facilement dans les vases qui les renferment; d'autres, comme les huiles grasses, les sirops, se déplacent avec difficulté, ils coulent mal et laissent pendant plus ou moins longtemps contre les parois des vases qui les contiennent ou des corps que l'on y plonge, une couche adhérente qui ne tombe qu'avec lenteur. On dit des premiers qu'ils sont *mobiles*, des seconds qu'ils sont *visqueux*. Il est à remarquer qu'un liquide visqueux le devient en général beaucoup moins quand on le chauffe.

22. Divisibilité. — Constitution des corps. — Nous voyons

que durs ou mous, les corps peuvent toujours être séparés en un certain nombre de parties ; c'est en cela que consiste la propriété générale de la matière connue sous le nom de *Divisibilité*. Si petit que soit un fragment, on peut le concevoir par la pensée divisé au moins en deux autres, mais l'expérience conduit à une conclusion tout opposée ; il est impossible en effet de se rendre compte de la plupart des lois des combinaisons chimiques si l'on n'admet pas qu'à partir d'un certain degré de petitesse les fragments de la matière cessent de pouvoir être divisés.

On est conduit alors à regarder tous les corps comme constitués par des *particules* élémentaires si petites, qu'elles échappent à nos regards aidés des instruments les plus puissants ; ces particules qui ne se touchent pas, entre lesquelles il existe constamment des intervalles, sont toujours en mouvement alors même que la matière qu'elles constituent paraît être en repos ; non seulement elles sont dans un état de mouvement continuel, mais encore les vitesses dont elles sont animées sont très grandes, elles varient du reste suivant l'état du corps considéré.

Les mouvements de ces particules sont plus ou moins faciles, ils s'effectuent suivant telle ou telle trajectoire, avec des vitesses plus ou moins grandes ; ce sont là des questions dont nous n'avons pas à nous occuper ici ; mais ce qu'il importe de bien savoir, c'est que *tout ce qui modifie le mouvement des particules, modifie en même temps les qualités de la matière, et que par suite les caractères, les propriétés de tous les corps, dépendent du mode particulier de mouvement qui anime leurs particules.*

23. De la densité. — Solides et liquides. — On appelle *poids spécifique* d'un solide ou d'un liquide le poids de l'unité de volume de ce corps ; comme le but que l'on se propose en général est de comparer entre eux les poids spécifiques des différentes substances, on les rapporte tous à un même terme de comparaison pour lequel on a choisi l'eau distillée prise à la température de 4°,5 à laquelle son volume est minimum.

L'usage étant établi de regarder comme synonymes les expressions, *poids spécifique* et *densité*, nous entendrons d'une manière générale par *poids spécifique* ou *densité d'un solide* ou *d'un liquide à une température déterminée*, le rapport du poids d'un certain volume de ce corps pris à cette température, au poids du même volume d'eau pris à 4°,5, température à laquelle son volume est minimum.

24. Densité des gaz. — Lorsqu'il s'agit des gaz, on ne prend plus l'eau comme terme de comparaison, parce qu'on obtiendrait des nombres trop petits, et l'on compare habituellement le poids des divers gaz à celui de l'air ; on appelle alors *densité d'un gaz*, le rapport du poids d'un certain volume de ce gaz au poids du même volume d'air sec, les

deux corps étant pris à zéro sous la pression de 760 millimètres. Une fois ce rapport connu, si l'on a déterminé le poids d'un litre d'air, rien ne sera plus facile que de calculer la densité du gaz prise par rapport à l'eau.

La densité d'un corps est une de ses propriétés caractéristiques; on la détermine par les procédés indiqués en physique et que nous n'avons pas à rappeler ici.

25. Solubilité des solides. — Lorsqu'on met un corps solide en présence d'un liquide, l'eau par exemple, deux cas peuvent se présenter; le solide peut n'éprouver d'altération d'aucune sorte, c'est ce qui arrive au verre, mais il peut aussi, comme le fait le sucre, disparaître en se liquéfiant; au premier cas, on dit que le solide considéré est *insoluble* dans le liquide; on dit, au second, qu'il y est *soluble*.

Les corps solubles ne le sont pas tous également; si par exemple nous prenons un litre d'eau froide et si nous y mettons du sel marin, jusqu'à ce qu'elle cesse d'en dissoudre, c'est-à-dire qu'elle en soit *saturée*, nous trouvons que cela arrive quand on a dissous 360 grammes de sel; si au lieu de cette substance nous employons du sucre, nous voyons qu'il en disparaît 2100 grammes environ dans un litre d'eau, avant que celle-ci en soit saturée. Il sera donc très intéressant de comparer entre elles les quantités des divers corps qui se dissolvent dans l'eau ou dans un autre liquide déterminé.

Pour faire cette comparaison on prend un certain volume d'eau à la température ordinaire, 1 décilitre par exemple, et l'on y ajoute peu à peu, et en agitant constamment, la substance à essayer. Quand il ne s'en dissout plus et qu'il en reste un excès, la liqueur est saturée; on la pèse alors, et comme elle renferme 100 grammes d'eau, plus la matière dissoute, son poids diminué de 100 grammes fait connaître celui de la substance considérée qui est entrée en solution. On trouve ainsi qu'à la température ordinaire de 15 degrés, 100 grammes d'eau ou un litre, dissolvent :

2097	grammes	de sucre,
358	—	de sel marin,
243	—	de salpêtre,
109	—	d'alun,
2	—	de plâtre,
1,3	—	de chaux, etc....

Il faut bien noter du reste que la manière dont un corps se dissout dans l'eau, n'apprend rien sur la façon dont il se comportera en présence d'un autre liquide ; la *solubilité* est absolument variable avec le liquide que l'on emploie : ainsi le sucre, qui se dissout si aisément dans l'eau, est insoluble dans l'alcool; le camphre, que l'alcool dissout à merveille, est insoluble dans l'eau.

26. Variations de la solubilité avec la température. — Ce que nous venons de dire s'applique à une température déterminée, mais *le coefficient de solubilité*, c'est-à-dire le poids de substance que dissout un litre du liquide considéré, change quand la température varie; en général il augmente quand cette dernière s'élève, quelquefois cependant il diminue.

Pour étudier l'influence de la température on mesure, toujours de la même manière, la quantité du corps solide, que 1000 grammes du liquide considéré dissolvent. On répète cette opération un grand nombre de fois, en opérant chaque fois à une température différente, puis on dresse un tableau des résultats obtenus; il indique la manière dont la solubilité du corps étudié dans le liquide que l'on considère, varie en même temps que la température.

Courbes de solubilité. — Il est toujours avantageux de représenter géométriquement ces résultats, que l'on saisit mieux alors d'un coup

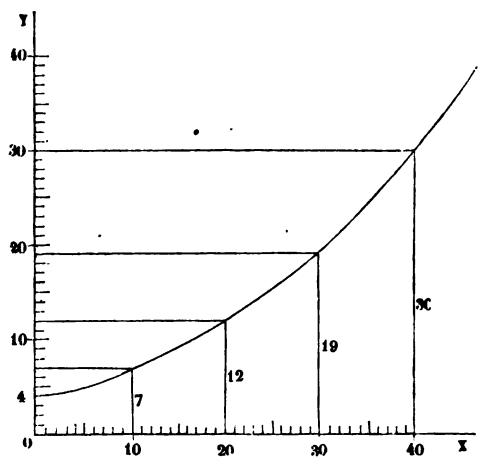


Fig. 17. — Courbe de solubilité.

d'œil; considérons par exemple le tableau ci-dessous, dressé en opérant comme il vient d'être dit :

100 grammes d'eau à	0°	dissolvent	4	grammes	du solide	considéré.
100 —	10°	—	7	—	—	
100 —	20°	—	12	—	—	
100 —	30°	—	19	—	—	
100 —	40°	—	30	—	—	

Etc....

Traçons deux droites rectangulaires OX,OY (*fig.* 17); sur l'une d'elles OX, prenons à partir du point O des longueurs égales entre elles, en convenant que chacune d'elles représente un degré de température, et par les points 0, 10, 20, 30, etc..., menons des parallèles à OY, dont les longueurs soient respectivement égales à 4, 7, 12, 19, 30, ou proportionnelles à ces nombres. En joignant par un trait continu les extrémités de ces perpendiculaires, on obtient une ligne courbe, telle que si l'on considère un point quelconque de OX, 22 par exemple, et qu'on élève en ce point une parallèle à OY en s'arrêtant à la courbe, la longueur de cette droite comprise entre la courbe et OX représente précisément le poids de corps dissous dans 100 grammes du liquide, à la température de 22°. Cette courbe montre donc comment la solubilité du corps examiné varie quand la température s'élève; on lui donne le nom de *courbe figurative de la solubilité*, ou plus simplement de *courbe de solubilité*.

27. Solubilité des gaz. — Les gaz peuvent aussi se dissoudre dans les liquides, et leur solubilité est soumise à deux lois ;

1re Loi. — *A une température donnée, un litre de liquide dissout un volume du gaz considéré, qui, mesuré à zéro et sous la pression que ce gaz exerce sur le liquide une fois la dissolution effectuée, est exprimé par un nombre constant.* Ce nombre s'appelle le *coefficient de solubilité* du gaz, dans le liquide, à la température de l'expérience.

Il en résulte immédiatement que le poids de gaz dissous à une température donnée par un litre du liquide, est proportionnel à la pression que ce gaz exerce sur le liquide une fois la dissolution effectuée.

En effet, soit p le poids de gaz dissous sous la pression de 760mm dans 1 litre du liquide ; a le poids d'un litre de ce gaz sous cette même pression; le volume du gaz, mesuré sous 760mm, sera $\frac{p}{a}$.

Soit maintenant P le poids de gaz dissous sous la pression H dans 1 litre de liquide; le poids d'un litre de gaz sous la pression H sera

$$a\frac{H}{760},$$

et le volume du poids P de gaz, mesuré sous la pression H, sera :

$$\frac{P}{a\frac{H}{760}}.$$

Comme ces deux volumes, qui tous deux représentent le coefficient de solubilité, sont les mêmes, on a :

$$\frac{p}{a}=\frac{P}{a\frac{H}{760}}$$

$$\text{d'où :}\quad P=p\frac{H}{760};\quad \text{ou}\quad \frac{P}{p}=\frac{H}{760}$$

ce qui montre bien que les poids de gaz dissous par l'unité de volume du liquide, sous les pressions H et 760, sont proportionnels à ces pressions.

Le coefficient de solubilité d'un gaz change quand la température varie ; en général il diminue à mesure que la température du liquide dissolvant s'élève.

2° Loi. — *Quand on met un mélange de plusieurs gaz en présence d'un liquide, chacun d'eux se dissout comme s'il était seul et sous une pression égale à celle qu'il possède dans le mélange.*

28. Cristallisation. — Nous avons dit (**5**) que les corps solides peuvent affecter des figures géométriques ou se présenter en cristaux. Trois moyens principaux s'offrent à nous pour les obtenir sous cette forme.

29. 1° *Par fusion.* — On fait fondre dans un creuset (*fig.* 18) une certaine quantité de la matière soumise à l'expérience, puis on la laisse refroidir très lentement jusqu'à ce qu'il se forme une croûte solide à la surface de la substance fondue ; en même temps que la croûte se produit, il se dépose sur les parois du creuset des cristaux nets et quelquefois très volumineux. Pour les séparer du liquide restant, on perce la croûte supérieure de deux ouvertures et on renverse le creuset, le liquide sort par un des trous, l'air rentre par l'autre, et les cristaux restent adhérents aux parois. Cette opération réussit très bien avec le soufre et le bismuth, par exemple.

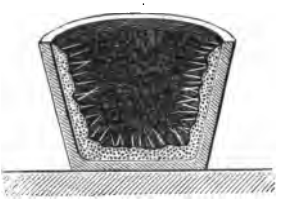


Fig. 18. — Cristallisation par fusion.

30. 2° *Par sublimation.* — Ce procédé s'applique surtout aux solides qui se volatilisent sans fondre, tels que le camphre, l'iode, etc... On introduit la matière dans un ballon de verre (*fig.* 19) ou dans une cornue de grès, suivant que l'on doit chauffer peu ou beaucoup, puis on chauffe le fond du vase jusqu'à ce que son contenu entre en vapeurs ; celles-ci se

Fig. 19. — Cristallisation par sublimation.

Fig. 20. — Cristallisation par dissolution.

condensant sur les parois supérieures plus froides, y déposent fréquemment une belle cristallisation.

21. 3° *Par dissolution.*— On fait dissoudre à chaud la substance étudiée dans un liquide approprié, eau, alcool, etc., puis on laisse refroidir très lentement la dissolution (*fig.* 20); la solubilité diminuant notablement quand la température s'abaisse, le corps dissous ne tarde pas à se déposer, et très souvent alors il affecte la forme de beaux cristaux. Ainsi se comportent le salpêtre, le sucre, l'alun et une très grande quantité de substances.

Si le corps considéré n'est guère plus soluble à chaud qu'à froid, ce procédé ne donne pas de bons résultats. Dans ce cas, on fait une solution saturée à froid de la matière, puis on évapore lentement la dissolution; à mesure que le dissolvant disparaît, une partie de la substance dissoute se dépose; elle est ordinairement cristallisée d'une façon plus ou moins nette : tel est le cas du sel marin.

22. Réactions et réactifs. — Quand on a fait subir à un corps les opérations simples que nous venons de décrire, on le soumet à des expériences plus complexes; on examine par exemple ce qu'il devient sous l'action de la chaleur, de la lumière, de l'électricité; on fait agir sur lui d'autres substances. On donne à ces dernières le nom de *réactifs*, et celui de *réactions* aux phénomènes plus ou moins compliqués que l'on observe dans ces circonstances.

23. De l'éther. — La matière par laquelle sont constitués tous les corps qui tombent sous nos sens est *pesante*, mais elle n'est pas la seule dont nous devons considérer les effets et l'influence; il en existe, en effet, une autre espèce que les physiciens appellent *matière non pesante*, ou *éther*. Sous cette seconde forme, la matière n'a perdu aucune de ses qualités essentielles, elle est inerte et soumise à toutes les lois de la mécanique; elle pénètre partout, aussi bien dans les espaces planétaires que dans l'intérieur de tous les corps, mais elle n'est pas soumise à l'action de la pesanteur, différant en cela de l'état sous lequel la matière constitue les corps pesants.

Les particules de l'éther, aussi bien que celles de la matière pesante (**22**), sont animées de mouvements incessants auxquels sont dus tous les phénomènes calorifiques, électriques, lumineux, etc., et des échanges continuels de mouvement ont lieu entre l'éther et la matière pesante conformément aux lois de la mécanique; ces échanges nous rendront aisément compte de l'action qu'exercent sur les corps pesants les agents autrefois appelés *impondérables* (chaleur, lumière, électricité, etc.).

Ainsi, quand on fait tomber un rayon de lumière sur du chlorure d'argent, ce dernier noircit tandis qu'une portion de la lumière disparaît et semble anéantie; il n'en est cependant rien : il n'y a eu là qu'une simple transformation de mouvement; certaine vibration des parti-

cules de la matière éthérée a été changée en une vibration plus lente imprimée à celles de la matière pesante, et cette dernière vibration se manifeste ici par la décomposition du chlorure d'argent. Dans d'autres circonstances nous la verrons se révéler à nous par un phénomène différent, une élévation de température par exemple.

Il en est toujours de même quand on fait agir sur les corps la chaleur, l'électricité ou la lumière; les phénomènes qui en résultent sont dus à une augmentation ou à une diminution de la *force vive*[1] des particules pesantes, laquelle correspond à une diminution ou à une augmentation de la force vive des particules éthérées.

34. Corps simples et corps composés. — Lorsqu'on traite un corps déterminé par tous les réactifs successivement, lorsqu'on le soumet à toutes les opérations imaginables, il arrive de deux choses l'une :

1° Il se détruit et donne naissance à d'autres corps qui, pris ensemble, pèsent juste autant que le premier. Ainsi de la *pierre à plâtre* ou *gypse*, fortement chauffée, donne de l'*eau* et du *plâtre*, et si l'on pèse séparément l'eau et le plâtre que l'on obtient, la somme de leurs poids forme exactement le poids de pierre à plâtre ou gypse employé.

2° Le corps considéré ne se détruit pas; de quelque façon qu'on s'y prenne, du moment qu'on ne lui ajoute pas quelque chose qui le transforme en une autre substance, *mais en augmentant son poids*, il reste toujours le même. Ainsi de l'or que l'on chauffe ne changera pas de nature, il pourra fondre, se volatiliser même, mais il restera or avec toutes ses qualités; si l'on ne lui ajoute rien, on ne pourra en tirer rien autre chose; il se comporte, on le voit, d'une tout autre manière que le gypse qui, lui, dans les mêmes circonstances, donne du plâtre et de l'eau.

Tous les corps de la nature, sans aucune exception, se comportent comme le gypse ou comme l'or. Les uns, et ce sont de beaucoup les plus nombreux, peuvent être, d'une façon ou d'une autre, scindés en deux ou plusieurs substances dont l'ensemble pèse autant que la matière primitive; on les appelle des *corps composés*. Les autres, en très petit nombre, se conduisent comme l'or; si on ne leur ajoute rien, il est impossible d'en changer la nature, ou tout au moins on n'a pas pu le faire jusqu'ici; ces derniers portent le nom d'*éléments indécomposables*, ou de *corps simples*.

1. La force vive d'une particule est la moitié du produit de sa masse m par le carré v^2 de sa vitesse; elle est donc exprimée par $m \frac{v^2}{2}$.

§ 4. — DES CORPS SIMPLES EN GÉNÉRAL.

35. — Les corps qui jusqu'à présent n'ont pas pu être décomposés sont en très petit nombre ; les uns, comme l'or, le charbon, sont communs et d'une grande importance ; d'autres sont, au contraire, excessivement rares et difficiles à obtenir. On connaît aujourd'hui dans la nature entière 70 corps simples environ (**64**).

§ 5. — DES CORPS COMPOSÉS EN GÉNÉRAL.

36. — Lorsqu'on mêle intimement ensemble deux corps simples quelconques, on peut observer deux phénomènes bien différents l'un de l'autre :

37. 1° *Mélange.* — Prenons par exemple du charbon et du plomb ; réduisons-les en limaille ou en poussière aussi fines que possible, et mélangeons-les bien dans un mortier ; quelque soin que l'on prenne, il sera toujours possible de retrouver le plomb et le charbon ; lors même qu'ils seront réduits en poudre impalpable, on pourra encore, à l'aide d'un microscope, distinguer entre elles les parcelles de chacun des deux corps considérés, et il sera possible de les séparer mécaniquement l'une de l'autre en s'y prenant d'une façon convenable. Ici le charbon et le plomb ont conservé toutes les propriétés qui les caractérisent : ils ne sont que *mélangés.*

Un *mélange*, si bien fait qu'il puisse être, se distingue donc en ce qu'il n'est pas *homogène*, c'est-à-dire en ce que toutes ses parties ne sont pas les mêmes, n'ont pas les mêmes propriétés ; en ce qu'on peut toujours reconnaître et séparer l'un de l'autre les corps avec lesquels il a été constitué.

38. 2° *Combinaison.* — Prenons du soufre en poudre et du cuivre en limaille, puis mélangeons-les ; tout se passe comme avec le charbon et le plomb, nous n'avons rien fait qu'un simple mélange dans lequel on distinguera aisément les deux corps constituants.

Mettons maintenant ce mélange dans un petit ballon de verre, et chauffons-le doucement avec une lampe à alcool ou à gaz ; nous voyons d'abord le soufre fondre, puis il commence à se vaporiser, et tout à coup le cuivre devient incandescent et brûle avec un vif éclat. Une fois l'incandescence terminée, laissons refroidir le ballon, puis brisons-le pour en examiner le contenu ; nous y trouvons une masse noire, mais plus de soufre ni de cuivre, le produit de cette réaction est parfaitement homogène ; si on le regarde au microscope, ses parcelles même les plus petites présentent toutes le même aspect, et il offre des propriétés toutes différentes de celles que nous savons appartenir au soufre et au cuivre ; en un mot le soufre et le cuivre ont disparu, laissant à

leur place un autre corps qui ne leur ressemble en rien, mais que nous avons formé avec eux. Le corps ainsi produit est *composé*, car en s'y prenant bien on peut le scinder en soufre et en cuivre.

On appelle *combinaison* l'acte par lequel le cuivre et le soufre se sont unis pour donner naissance à ce composé; lui-même porte aussi le plus souvent le nom de *combinaison*, de telle sorte que ce mot « *combinaison* », devenant ainsi synonyme de composé, sert à désigner à la fois l'acte et son résultat.

§ 6. — CARACTÈRES DE LA COMBINAISON.

39. Distinction entre la combinaison et le mélange. — Ainsi déjà, la *combinaison* diffère du *mélange* en ce qu'elle donne lieu à la formation d'un nouveau corps *homogène*, qui présente des propriétés toutes différentes de celles des corps simples dont on s'est servi, et duquel on ne peut plus retirer ces derniers par de simples actions mécaniques, telles que le triage à la pince, l'emploi de dissolvants, etc. Nous verrons aussi plus loin (**159**, **164**) que, dans un mélange, les proportions des corps constituants peuvent être absolument quelconques, tandis que, dans la combinaison, il n'en est plus du tout de même. Enfin, la combinaison se distingue encore du mélange par un fait de la plus haute importance :

40. Phénomènes thermiques qui accompagnent la combinaison. — Au moment où la combinaison de deux corps s'effectue, leur température varie toujours, peu ou beaucoup. Quelquefois elle s'abaisse, le plus habituellement elle s'élève, et, dans ce cas, le dégagement de chaleur peut être si énergique que les corps considérés sont portés jusqu'au rouge et deviennent lumineux. C'est précisément ce que nous avons observé avec le soufre et le cuivre ; dès que la combinaison a commencé la masse s'échauffe au point de devenir incandescente.

41. — A y regarder de près, lorsque des corps se combinent, il ne se passe en définitive rien de plus, rien de moins, que lorsqu'une substance éprouve ce qu'on appelle en physique un *changement d'état*. Si nous considérons par exemple de la glace à zéro, il faut, pour la transformer en eau à cette même température, lui donner par kilogramme 0,79 *unités de chaleur* ou *calories*[1], qui semblent disparaître, car elles n'affectent en rien le thermomètre ; nous avons le droit d'écrire :

Eau à zéro = glace à zéro + 0,79 calories.

ou, ce qui revient au même :

Glace à zéro = eau à zéro — 0,79 calories.

1. On appelle *unité de chaleur* ou *calorie*, la quantité de chaleur qu'il faut donner à un kilogramme d'eau pour élever sa température de un degré.

La glace et l'eau, toutes deux à zéro, ne diffèrent entre elles que par 0,79 calories par kilogramme, en plus ou en moins : quand on transforme de la glace à zéro en eau à zéro, ces 0,79 calories disparaissent, mais elles ne sont pas *anéanties;* elles sont venues augmenter la force vive des particules de glace. Quand au contraire on transforme de l'eau à zéro en glace à cette température, il se dégage 0,79 calories que l'on recueille et que l'on mesure avec un calorimètre, mais ces calories n'ont pas été *créées*, elles proviennent d'une diminution correspondante dans la force vive des particules d'eau.

42. — Il en est de même quand le soufre et le cuivre se combinent; il y a apparition, dégagement, d'un certain nombre de calories qu'on peut recueillir et mesurer dans un calorimètre, calories qui n'ont pas été *créées*, et qui proviennent d'une diminution correspondante dans la force vive des particules de soufre et de cuivre; le composé formé ne diffère en rien absolument des corps primitifs que par la perte de ces calories; nous devons écrire :

Soufre + cuivre = combinaison de soufre et de cuivre + Q calories;

et par suite, ce qui revient au même :

Combinaison de soufre et de cuivre = soufre + cuivre — Q calories.

Si, en effet, par des moyens convenables, nous détruisons notre composé, pour régénérer le soufre et le cuivre primitifs, nous serons obligés de restituer d'une manière ou d'une autre les Q calories qui ont été mises en liberté quand la combinaison s'est effectuée; elles disparaîtront en tant que calories, mais elles ne *s'anéantiront* pas, et serviront à augmenter la force vive des particules matérielles.

Dans ce dernier cas, une vibration de la matière éthérée (vibration constituant la chaleur que nous avons fournie, et qui a semblé disparaître) s'est transformée en une autre plus lente imprimée à la matière pesante, et cette dernière vibration s'est traduite par une *décomposition*. Quand au contraire la combinaison s'est effectuée, une vibration de la matière pesante s'est transformée en une autre plus rapide imprimée à la matière éthérée, et cette dernière vibration s'est traduite par la production d'une certaine quantité de chaleur qui a semblé apparaître, c'est-à-dire par une *élévation de la température*.

43. — Ainsi donc, nous devons considérer comme phénomènes tout à fait du même ordre les *changements d'état* d'une part, les *combinaisons* de l'autre; il y a complète analogie entre eux. De même que l'on a :

Eau *liquide à zéro* = eau *solide à zéro* + 0,79 calories

ou :

Eau *vapeur à* 100° = eau *solide à zéro* + 7,16 calories.

De même on a :

Soufre *solide* + cuivre *solide* = sulfure de cuivre *solide* + 5,1 calories.

Dans ces trois circonstances, un système matériel se transforme en un autre, avec variation de chaleur (tantôt gain, tantôt perte), c'est-à-dire de force vive intérieure, et cette variation est la cause de tous les changements de propriétés que l'on constate après qu'elle a eu lieu.

44. La combinaison envisagée comme un changement d'état. — En définitive, *la combinaison est*, d'une manière absolue, *un changement d'état d'un système matériel* ou, si l'on veut, sa transformation en un autre système; ce changement étant défini par une variation de chaleur, c'est-à-dire par le mouvement d'un nombre fixe de calories, qui tantôt apparaissent sous forme de *chaleur sensible* au thermomètre, tantôt disparaissent en devenant *chaleur latente*, mais qui dans les deux cas ont pour effet de modifier les mouvements moléculaires dont sont animées les particules des corps, autrement dit leur force vive. Cette modification qui, en somme, change le système matériel considéré en un autre, est naturellement accompagnée d'une transformation plus ou moins complète des propriétés des corps qui constituent le premier système.

Si donc nous considérons deux corps, simples ou complexes, A, B, se combinant pour donner un composé C avec dégagement ou absorption d'une quantité Q de chaleur, nous écrirons :

$$A + B = C \pm Q \text{ calories},$$

cela ne signifie pas que les corps A et B existent encore dans C, c'est là une idée inexacte; cela veut dire seulement qu'en enlevant ou en donnant Q calories au système formé par les corps A et B, on obtient un troisième corps C qui diffère des premiers uniquement par cette perte, ou par ce gain de chaleur.

Comme les quantités de chaleur, aussi bien que les forces vives, sont susceptibles de mesures rigoureuses, Q peut être facilement évalué, et sa connaissance donne immédiatement (on le verra par la suite) des indications très nettes sur la stabilité plus ou moins grande du corps C qui prend naissance, sur les circonstances dans lesquelles il se forme, et sur l'ensemble de ses propriétés.

45. — Reprenons la relation générale :

$$A + B = C \pm Q \text{ calories};$$

nous avons à considérer deux cas essentiellement distincts :

46. Réactions exothermiques ou directes. — 1° Q est positif; A et B se combinent pour former C en *dégageant* une certaine quantité de chaleur;

$$A + B = C + Q \text{ calories} \quad \text{ou} \quad A + B - Q \text{ calories} = C$$

la réaction est ce qu'on appelle *exothermique*.

Les réactions exothermiques sont en même temps *directes;* elles ont lieu quelquefois à la température ordinaire dès qu'on met les éléments en présence, mais le plus souvent il faut faire agir en un point de la matière considérée un agent auxiliaire (chaleur, électricité, action mécanique, etc....), il faut dépenser une certaine quantité de travail qui provoque la réaction en ce point. Une fois provoquée, celle-ci continue d'elle-même avec plus ou moins de vivacité suivant que la quantité de chaleur qui se dégage est plus ou moins grande.

M. Berthelot a démontré que *le travail préliminaire qui détermine une réaction dans une série de corps analogues* (voir comme exemple **258**), *doit être d'autant plus grand, toutes choses égales d'ailleurs, que la chaleur dégagée par la réaction elle-même est plus faible.*

47. Réactions endothermiques ou indirectes. — 2° Q est négatif; A et B se combinent pour former C en *absorbant* une certaine quantité de chaleur;

$$A + B = C - Q \text{ calories} \quad \text{ou} \quad A + B + Q \text{ calories} = C$$

la réaction est alors dite *endothermique.*

Les réactions endothermiques sont en même temps *indirectes;* en effet, la nouvelle matière, le nouveau système, C, au lieu de différer de A et de B par quelque chose en moins, en diffère par quelque chose (Q calories) en plus, qu'il faut nécessairement lui donner; cette quantité Q de chaleur, absorbée au moment où la réaction s'effectue, ne peut être créée, et il faut absolument la fournir soit en calories, soit en donnant l'équivalent de ces calories en électricité, lumière, action mécanique, etc.[1]. Aussi la réaction endothermique ne commence jamais spontanément et, une fois provoquée, elle ne continue pas d'elle-même. Lorsque les corps A et B s'unissent pour faire C, il faut leur donner au fur et à mesure la quantité correspondante Q de chaleur nécessaire pour que la transformation s'effectue, sans quoi celle-ci cesse d'avoir lieu.

Souvent les combinaisons indirectes se forment à la faveur, et pour ainsi dire aux dépens, d'une combinaison directe. Considérons deux corps A et B qui en donnent un troisième C en dégageant Q calories :

$$A + B = C + Q \text{ calories}$$

1. Quand un certain travail mécanique, tel qu'un frottement, est employé à produire de la chaleur, l'expérience prouve qu'il existe un rapport constant entre le travail dépensé et la chaleur produite; ce rapport, représenté par le nombre 425, est ce qu'on appelle l'*équivalent mécanique de la chaleur.* Il veut dire qu'il faut dépenser, faire disparaître 425 kilogrammètres pour dégager une calorie; réciproquement, quand dans une réaction une calorie disparaît, devient latente en produisant du travail, elle donne précisément 425 kilogrammètres. On voit donc qu'on peut remplacer un travail mécanique de 425 kilogrammètres par une calorie convenablement appliquée, ou inversement; ces deux formes d'énergie sont *équivalentes* et peuvent se transformer l'une en l'autre.

et supposons qu'avec A et B se trouvent mélangés d'autres corps A′,B′ qui en peuvent former un troisième C′, mais avec absorption de Q′ unités de chaleur :

$$A' + B' = C' - Q' \text{ calories};$$

lorsque Q′ est inférieur à Q, il arrive fréquemment que ces Q′ calories qu'il est indispensable de fournir au système A′ + B′ pour que la deuxième réaction s'effectue, sont prises à la première; une partie des Q calories que celle-ci met en liberté est empruntée par les corps A′, B′, et employée à former C′. Les deux réactions ont alors lieu simultanément, mais dans ce cas la quantité de chaleur dégagée, et qu'on peut recueillir au calorimètre, est seulement Q — Q′ au lieu d'être égale à Q.

On voit que Q — Q′ étant positif, la réaction *totale* accomplie est exothermique, et cela a lieu toutes les fois qu'une réaction indirecte s'effectue dans des circonstances analogues à celles que nous venons de signaler.

48. Principes fondamentaux de la mécanique chimique. — Quelle que soit la nature de la réaction effectuée, nous voyons que ce qui la caractérise, c'est une transformation de mouvement intérieur, une variation de force vive, qui a lieu au moment où un système de corps se change en un ou plusieurs corps nouveaux. Cette variation se traduit soit par un travail mécanique (tel qu'un changement de volume), soit par la mise en jeu d'une certaine quantité d'électricité ou de chaleur; or on a déterminé l'équivalent mécanique de cette dernière, on connaît aussi la valeur en calories d'un courant électrique, on pourra donc définitivement exprimer en calories tout le travail effectué dans les réactions.

On est conduit ainsi à des principes fondamentaux, à des théorèmes généraux qui règlent toute la mécanique chimique, et que M. Berthelot a formulés dans les termes suivants :

I. **Principe des travaux moléculaires.** — *La quantité de chaleur dégagée dans une réaction quelconque mesure la somme des travaux chimiques (changements de composition) et physiques (changements d'état, de condensation, etc.) accomplis dans cette réaction.*

Il résulte de cet énoncé que la chaleur dégagée dans une réaction est précisément équivalente à la somme des travaux qu'il faudrait accomplir pour rétablir les corps dans leur état primitif. On voit en même temps que la quantité de chaleur produite ou absorbée dans une réaction donnée, varie avec l'état (solide, liquide, gazeux) des substances mises en présence, avec la pression extérieure, la température, etc.; d'où la nécessité de bien définir ces conditions pour chacun des corps que l'on considère.

II. **Principe de l'équivalence calorifique des transformations chimiques.** — *Si un système de corps simples ou composés, pris dans*

des conditions déterminées, éprouve des changements physiques ou chimiques capables de l'amener à un nouvel état, sans donner lieu à aucun effet mécanique extérieur au système, la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par l'effet de ces changements dépend uniquement de l'état initial et de l'état final du système ; elle est la même quelles que soient la nature et la suite des états intermédiaires.

Comme conséquences immédiates de ce principe, on déduit les deux théorèmes suivants :

1° **Théorème I.** — *La chaleur absorbée dans la décomposition d'un composé, est précisément égale à la chaleur dégagée au moment de la formation du même composé, pourvu que l'état initial et l'état final soient identiques.*

2° **Théorème II.** — *La quantité de chaleur dégagée dans une suite de transformations (accomplies successivement ou simultanément, dans une même opération), est égale à la somme des quantités de chaleur dégagées dans chaque transformation isolée (tous les corps considérés étant pris dans des états physiques absolument identiques).*

III. **Principe du travail maximum.** — *Tout changement chimique accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère (telle que la chaleur, l'électricité, la lumière, etc.) tend vers la production du corps, ou du système de corps, qui dégage le plus de chaleur.*

On en déduit comme corollaire nécessaire le **théorème de la nécessité des réactions** :

Toute action chimique susceptible d'être accomplie sans le secours d'un travail préliminaire, et en dehors de l'intervention d'une énergie étrangère, se produit nécessairement si elle dégage de la chaleur.

Le *principe du travail maximum* règle la *possibilité* des réactions, sans qu'il soit permis d'en conclure leur *nécessité*, qui a lieu dans les circonstances indiquées par *le théorème de la nécessité des réactions ;* il ramène la prévision des phénomènes de la chimie à la notion purement mécanique du travail maximum accompli par les actions particulaires. En nous appuyant constamment sur ce principe et nous servant de ceux qui précèdent, nous arriverons non seulement à nous rendre compte des phénomènes, mais encore à les prévoir, ainsi que les circonstances principales qui les accompagnent.

§ 7. — CIRCONSTANCES DANS LESQUELLES S'EFFECTUENT LES RÉACTIONS.

I. — RÉACTIONS EXOTHERMIQUES, OU DIRECTES.

49. 1° Combinaisons. — Nous avons dit (**46**) que les combinaisons directes s'accomplissent quelquefois à la température ordinaire, mais

que le plus souvent il est nécessaire de faire agir en un point du mélange des substances capables de s'unir, un agent auxiliaire qui provoque la réaction ; celle-ci, une fois commencée en un seul point, s'achève d'elle-même avec plus ou moins de vivacité. Les agents auxiliaires le plus souvent employés sont :

50. La chaleur. — Les corps qui doivent se combiner en donnant lieu à une réaction exothermique étant mis en présence, il suffit d'échauffer un point de la masse en en approchant une allumette ou une bougie; tout autre moyen d'application directe de la chaleur en un point, conduit au même résultat.

51. L'électricité. — En faisant passer à l'intérieur des éléments mélangés une étincelle électrique, les particules touchées par cette étincelle sont portées à une température bien supérieure à celle d'une bougie; les choses se passent donc comme si l'on avait fortement échauffé le mélange en un de ses points.

52. La lumière. — La combinaison peut être déterminée par l'action des rayons solaires s'exerçant en un point du mélange.

Ces résultats n'ont rien que de tout naturel, puisque nous savons aujourd'hui que chaleur, lumière, électricité ne sont que des manifestations différentes, et susceptibles de se transformer l'une en l'autre, des mouvements particulaires de l'éther.

53. Les actions mécaniques (compression, choc, etc...). — La compression d'une partie du mélange tend à diminuer son volume, à rapprocher ses particules, et pour arriver à ce résultat, il faut effectuer un travail de signe contraire à celui qui est nécessaire pour augmenter ce même volume de la même quantité; or on réalise cette augmentation en chauffant le corps, c'est-à-dire en lui donnant de la chaleur, ou en lui faisant subir une traction sur ses diverses parties; si donc on diminue le volume au lieu de l'accroître, il en résultera un dégagement de chaleur, et par suite une élévation de température de la portion comprimée.

Ainsi l'action mécanique revient en somme à une variation de température, et il n'y a pas lieu d'en être surpris; nous savons, en effet (**47**, note), qu'entre la chaleur qui paraît détruite et le travail produit, ou bien entre le travail qui semble anéanti et la chaleur qui se dégage en même temps, il existe une relation bien nette : un travail de 425 kilogrammètres équivaut à une calorie, c'est-à-dire que, lorsqu'une calorie se dégage ou devient latente, la quantité correspondante de travail qui disparaît ou qui se manifeste est de 425 kilogrammètres. Si donc, par exemple, nous comprimons un corps, de manière à faire effectuer à ses particules un travail de 425 kilogrammètres, et cela au moyen d'une force extérieure, il en résultera la mise en liberté d'une calorie, qui servira à élever la température du corps soumis à l'expérience.

54. Action des corps poreux. — Certaines réactions entre des matières gazeuses n'ont pas lieu à la température ordinaire, et se produisent très facilement, au contraire, quand on introduit dans le mélange une substance poreuse, telle que la mousse de platine, la pierre ponce, etc. Ces phénomènes, longtemps attribués à une prétendue *action catalytique*, rentrent tout simplement dans le cas précédent; on sait, en effet, que les matières poreuses condensent les gaz à leur intérieur avec plus ou moins d'énergie, or ces gaz ainsi condensés ont diminué de volume, tout se passe donc comme s'ils avaient été comprimés, et par suite échauffés. L'intervention des corps poreux s'explique d'une manière bien simple sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir aucune hypothèse, elle revient à une augmentation de pression, et à une élévation de température.

55. 2° Décompositions. — Les décompositions directes ou exothermiques sont celles des composés dont la formation s'est effectuée avec absorption de chaleur; les causes qui les provoquent sont exactement celles que nous venons d'indiquer au sujet des combinaisons, et la décomposition une fois commencée continue d'elle-même de proche en proche, à la faveur de la chaleur dégagée par la réaction.

On donne souvent le nom d'*explosifs* aux corps qui se détruisent en dégageant de la chaleur, parce qu'il en est certains dont on peut déterminer la décomposition instantanée, c'est-à-dire l'explosion véritable, en les mettant en contact avec une flamme ou une étincelle électrique. Il en est d'autres pour lesquels la décomposition brusque n'a pas lieu sous ces influences, mais alors elle est provoquée, comme M. Berthelot l'a fait voir, tantôt par la compression rapide que produit la chute d'un mouton pesant 500 kilogrammes; tantôt par le choc violent qu'imprime aux particules de la substance à décomposer, la détonation d'une très petite quantité de fulminate de mercure éclatant au milieu d'elles. C'est ainsi que la dynamite, qui ne détone pas quand on la touche avec une flamme, se détruit avec explosion lorsqu'on fait éclater à son intérieur une petite capsule fulminante.

56. — Il ressort en résumé de ce qui précède, que les combinaisons et les décompositions accomplies avec dégagement de chaleur, le sont dans des circonstances tout à fait analogues.

II. — RÉACTIONS ENDOTHERMIQUES OU INDIRECTES.

57. 1° Combinaisons. — Nous avons dit que la combinaison de deux corps qui s'unissent en absorbant de la chaleur, ne peut pas avoir lieu sans l'intervention d'une énergie étrangère (**47**), car cette chaleur ne peut être créée; elle doit être fournie, soit directement en calories, soit indirectement au moyen d'une quantité équivalente des énergies lumineuse, électrique, etc. Les agents auxiliaires employés dans les réac-

tions exothermiques pourront encore servir ici, mais leur utilisation est plus difficile, et de plus, il ne suffit pas de les faire agir un instant pour provoquer la réaction; leur application doit être *continue*, puisque c'est à ces énergies étrangères qu'est empruntée la chaleur nécessaire à la transformation.

Nous avons dit aussi (**47**) comment les réactions indirectes peuvent avoir lieu en même temps que des réactions directes, et pour ainsi dire à leurs dépens. Ce sont les actions effectuées dans ces circonstances, qui ont été longtemps attribuées à un prétendu *état naissant* que les corps acquerraient au moment où ils sortent de leurs combinaisons. Mais cette hypothèse d'un état naissant est tout à fait inutile, et il est facile de comprendre sans elle, ce qui se passe dans les réactions où l'on a voulu la faire intervenir; quand l'explication de ces dernières ne se trouvera pas dans de simples effets mécaniques, elle ressortira toujours de l'application du principe du travail maximum.

58. 2° Décompositions. — Les décompositions effectuées avec absorption de calories sont celles des composés exothermiques, auxquels il faut rendre, pour qu'ils reviennent à l'état primitif d'éléments séparés, toute la chaleur que ces derniers ont perdue au moment de la combinaison. Elles n'auront donc lieu que grâce à l'intervention d'une énergie étrangère (foyer de chaleur, courant électrique, etc.), à laquelle sera empruntée toute la chaleur qu'il est nécessaire de fournir.

On voit, en définitive, que les combinaisons et les décompositions endothermiques ou indirectes se produisent les unes et les autres dans les mêmes circonstances; elles ne peuvent avoir lieu que si, par un moyen quelconque, on fournit aux éléments qui doivent se combiner, ou aux composés qui doivent se détruire, une quantité de chaleur égale à celle que dégage la réaction directe, inverse de celle qui se produit avec absorption de calories.

En somme : *toute réaction endothermique est impossible, à moins qu'elle ne soit effectuée par le travail des énergies étrangères.*

III. — Réactions inverses.

59. — Lorsqu'une combinaison se détruit, il peut arriver que le travail nécessaire à la reconstitution du composé, soit de telle nature qu'il ne se produit pas lors d'un simple rapprochement des éléments séparés; cela a lieu soit parce que ceux-ci ne renferment plus en eux-mêmes l'énergie nécessaire, et c'est le cas des combinaisons endothermiques, soit parce que cette énergie étant présente, les circonstances ne sont pas favorables à la combinaison. Quand il en est ainsi, la décomposition commencée à une certaine température continuera à cette même température, jusqu'à ce qu'elle soit complète.

60. — Mais il est d'autres cas où pour reformer la combinaison, il

suffit d'en ramener les éléments à une petite distance et dans une position relative convenable, et alors une portion du composé est continuellement régénérée à mesure qu'une autre partie est détruite; les deux *réactions inverses*, décomposition et reconstitution du corps considéré, ont lieu simultanément. Il s'établit toujours alors entre ces deux actions inverses un certain état d'*équilibre*, défini par cette condition que la proportion du composé à chaque instant régénérée est égale à la quantité détruite dans le même temps.

Quand une décomposition s'effectue, l'action inverse est déterminée tantôt par un abaissement de température, tantôt par une variation dans les pressions, ou par un changement dans les proportions des corps réagissants qui se trouvent en présence, etc..... Nous aurons occasion d'étudier ces phénomènes d'équilibre, et nous verrons qu'ils sont régis par des lois bien déterminées (**214**, **542**, **545**).

CHAPITRE II

DES CORPS SIMPLES

---

§ 8. — CORPS SIMPLES EN GÉNÉRAL. — LEUR NOMENCLATURE.

61. — Les corps simples sont en très petit nombre; certains d'entre eux sont connus depuis l'antiquité la plus reculée, et leur nom s'est formé en même temps que la langue dans laquelle on les a nommés. Tels sont l'or, dont le nom hébreu ou phénicien dérive du verbe qui veut dire *briller, resplendir*, l'argent, dont le nom hébreu vient du mot qui signifie *être pâle*, et le nom grec de l'un de ceux qui, dans cette langue, signifient *blanc*.

D'autres ont un nom qui rappelle, soit leur origine, comme l'*aluminium* qu'on retire de l'*alumine*, soit une de leurs principales propriétés comme *hydrogène* (*qui engendre l'eau*); *phosphore* (*porte-lumière*); *oxygène* (*qui engendre les acides*), etc. En général le nom des corps simples anciennement connus est un substantif propre formé comme les autres mots du même genre de la langue française; chaque élément représente une individualité indépendante, et le nom qu'on lui donne sert simplement à le distinguer en particulier, sans qu'aucune règle spéciale ait présidé à sa formation.

62. Métalloïdes et métaux. — En examinant les corps simples, on constate que les uns sont durs, peu fusibles, malléables, ductiles, faciles à polir, et que lorsqu'ils sont en masse suffisante, ils offrent un éclat particulier qu'on appelle *éclat métallique*; en outre, ce sont des corps bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité; on les appelle des *métaux*. Les autres sont peu durs, fragiles, faciles à réduire en poudre; ils ne sont ni malléables, ni ductiles, on ne peut pas les polir, et leur apparence terne ne ressemble en rien à l'éclat métallique; ils sont mauvais conducteurs de la chaleur et de l'électricité; quelques-uns sont solides à la température ordinaire, mais il en est de liquides et de

gazeux; cette deuxième catégorie de corps simples porte le nom de *métalloïdes*.

Il est facile de voir immédiatement que cette division est essentiellement artificielle; les métaux ne présentent pas tous au même degré les propriétés que nous leur avons assignées, les métalloïdes n'en sont pas tous totalement dépourvus; il y a gradation dans ces propriétés quand on va d'un corps à l'autre, passage insensible du métal au métalloïde, ou inversement, quelles que soient les propriétés que l'on considère; aucune ligne de démarcation nette n'existe entre les deux groupes, et certains corps peuvent indifféremment être placés dans l'un ou dans l'autre.

63. Familles. — Les métalloïdes et les métaux se divisent à leur tour en familles dans lesquelles on fait entrer les corps qui présentent entre eux le plus d'analogies. Ces familles elles aussi sont artificielles, et les limites de certaines d'entre elles sont mal déterminées; parfois les propriétés des corps qui les constituent varient progressivement de telle manière, qu'elles se rapprochent peu à peu de celles qui caractérisent les corps d'une autre famille. Comme il est actuellement impossible de constituer une classification naturelle dans laquelle chaque corps simple aurait sa place bien déterminée, les divisions précédemment indiquées sans avoir rien d'absolu, sont commodes pour l'étude des éléments simples et des combinaisons qui en dérivent.

64. — Le tableau ci-dessous donne le nom des corps simples actuellement connus et leur groupement en familles : la première colonne contient les noms des corps ; la deuxième une notation abrégée qui sert à les représenter, elle est formée en général de la première lettre du nom du corps considéré, suivie de la première voyelle ou de l'une des premières consonnes; la troisième contient des nombres dont nous verrons plus loin (**188** à **193**) la signification et l'utilité.

MÉTALLOÏDES.

Oxygène	O	8	Chlore	Cl	35,5
Soufre	S	16	Brome	Br	80
Sélénium	Se	39,75	Iode	Io	127
Tellure	Te	64,5	Fluor	Fl	19
	—			—	
Azote	Az	14	Carbone	C	6
Phosphore	Ph	31	Silicium	Si	14
Arsenic	As	75	Zirconium	Zr	45
Antimoine	Sb (de Stibium)	120,6		—	
			Bore	Bo	11

MÉTAUX.

Hydrogène	H	1
—		
Potassium	K (de Kalium)	39
Rubidium	Rb	85,5
Cæsium	Cs	133
Sodium	Na (de Natrium)	23
Lithium	Li	7,3
Thallium	Tl	204
—		
Baryum	Ba	68,6
Strontium	Sr	43,8
Calcium	Ca	20
—		
Magnésium	Mg	12
Manganèse	Mn	27,6
—		
Fer	Fe	28
Nickel	Ni	29,5
Cobalt	Co	29,3
Zinc	Zn	32,5
Uranium	Ur	60
Chrôme	Cr	26,2
Gallium	Ga	35
Cadmium	Cd	55,8
Indium	In	56,7
Vanadium	Va	51,2
—		
Tungstène	W (Wolframium)	92
Molybdène	Mo	48
Osmium	Os	99,5
Tantale	Ta	91
Titane	Ti	24
Étain	Sn (Stannum)	59
Niobium	Nb	47
—		
Cuivre	Cu	31,75
Plomb	Pb	103,5
Bismuth	Bi	210
—		
Aluminium	Al	13,5
Glucinium	Gl	7
—		
Cérium	Ce	46
Lanthane	La	46,3
Didyme	Di	47,5
Erbium	Er	170,6
Yttrium	Y	50,3
Thorium	Th	59,5
Ytterbium	Yt	173
Philippium	Pp	58
—		
Mercure	Hg (Hydrargyrum)	100
Palladium	Pd	53
Rhodium	Rh	52
Ruthénium	Ru	52
—		
Argent	Ag	108
Platine	Pt	98,6
Or	Au (Aurum)	196,2
Iridium	Ir	99

65. Modifications allotropiques. — Corps condensés. — Les corps simples ne se présentent pas nécessairement sous une forme unique; outre des apparences diverses dues à leur état, à leur cristallisation, etc., ils sont susceptibles d'éprouver une modification d'une très grande importance. Tel d'entre eux, le phosphore par exemple, semble se combiner avec lui-même pour donner une matière différente que caractérisent des propriétés nouvelles, et en particulier une plus grande densité. Cette dernière qualité, indice certain que sous le même volume le corps modifié contient une plus grande quantité de matière pesante que le corps non modifié, a fait donner à ces *transformations allotropiques* (ἄλλος autre, τροπή *révolution*, *mouvement*) des corps simples, le nom de *corps condensés*. Ceux-ci présentent un intérêt considérable; ce sont de véritables combinaisons, effectuées tantôt avec dégagement, tantôt avec absorption de chaleur, et produites dans les mêmes conditions que les composés directs ou indi-

rects; nous aurons l'occasion de les rencontrer en étudiant chaque corps en particulier.

La propriété de donner naissance à des corps condensés, n'est d'ailleurs pas spéciale aux éléments simples; nous verrons que les composés sont, eux aussi, capables d'éprouver des modifications allotropiques du même ordre.

§ 9. — DES MÉTAUX EN GÉNÉRAL.

66. — Les métaux sont des corps simples, bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité; beaucoup d'entre eux possèdent, lorsqu'ils sont polis, un éclat particulier connu sous le nom d'*éclat métallique*, mais ils le perdent quand on les réduit en poudre fine; la plupart sont plus ou moins ductiles ou malléables.

Le caractère principal des métaux consiste en ce fait que par leur union avec l'oxygène, ils donnent naissance au moins à un composé (*oxyde*) basique (**217**), c'est-à-dire capable de s'unir aux acides (**86**) pour former des sels (**416**).

67. Point de fusion. — Les métaux sont solides à la température ordinaire, sauf le mercure qui est liquide, et l'hydrogène qui est gazeux; ils fondent à des températures très variables; le tableau ci-dessous donne la température de fusion des plus usuels :

Mercure	— 39°	Aluminium	vers 500°
Sodium	90	Argent	954
Étain	230	Cuivre	1050
Bismuth	265	Or	1035
Plomb	335	Fer	vers 1500
Zinc	450	Platine	1775
Antimoine	440		

68. Point d'ébullition. — Plusieurs métaux se volatilisent facilement, tels sont :

le mercure, qui bout à 350°
le cadmium, — à 860°
le sodium, — vers le rouge
le zinc, — à 930°
le magnésium, — vers 1050°;

d'autres, comme l'argent, le plomb, l'or, sont sensiblement volatils quand on les chauffe fortement, mais pas assez pour pouvoir être distillés.

69. Couleur. — Quelques métaux sont colorés : l'or est jaune, le cuivre, rouge. Pour la plupart, la teinte se rapproche du blanc avec des nuances variées; ainsi l'argent est blanc, le zinc blanc bleuâtre, le fer blanc-gris, etc.... Nous avons dit du reste (**10**) que, suivant qu'il est poli ou en poudre, selon qu'on regarde la lumière qui le traverse ou celle qui se réfléchit à sa surface, un corps en général, un métal en particulier, peut présenter des colorations fort différentes.

70. Densité. — Les métaux sont presque tous plus lourds que l'eau, comme on peut en juger par le tableau ci-dessous :

	DENSITÉ.		DENSITÉ.
Potassium	0,86	Cuivre	8,80
Sodium	0,97	Argent	10,40
Aluminium	2,56	Plomb	11,35
Zinc	6,80	Mercure	13,59
Etain	7,30	Or	19,30
Fer	7,80	Platine	21,20

71. Dureté. — Au point de vue de la *dureté* (**15**), nous observons aussi des différences très grandes :

Le potassium et le sodium sont mous comme de la cire

Le plomb est rayé par l'ongle;

L'étain, le bismuth, l'argent, l'or, le cuivre, le platine sont rayés par le carbonate de chaux (3e degré de l'échelle de dureté).

Le zinc, l'antimoine, le fer sont plus durs que le carbonate de chaux et le rayent, mais ils sont entamés à leur tour par le quartz (7e degré de l'échelle), ou par le verre.

72. Ténacité. — La *ténacité* d'un métal est mesurée par le nombre de kilogrammes qu'il faut attacher à un fil de *un millimètre carré de section* pour en déterminer la rupture; on trouve ainsi :

	CHARGE DE RUPTURE.		CHARGE DE RUPTURE.
Fer	62k,3	Or	16k,5
Cuivre	34,4	Zinc	12,4
Platine	31,2	Étain	4,0
Argent	25,5	Plomb	2,4

73. Malléabilité; Ductilité. — Un métal est d'autant plus *malléable* qu'il se laisse réduire en feuilles plus minces, et d'autant plus *ductile* qu'on peut l'étirer en fils plus fins. Au point de vue de ces deux propriétés, les métaux peuvent être rangés dans l'ordre suivant: le plus ductile ou le plus malléable est le premier de la liste, le dernier est celui qui présente ces qualités au moindre degré.

MALLÉABILITÉ.	DUCTILITÉ.
Or,	Or,
Argent,	Argent,
Aluminium,	Platine,
Cuivre,	Aluminium,
Étain,	Fer,
Platine,	Cuivre,
Plomb,	Zinc,
Zinc,	Étain,
Fer.	Plomb.

74. Cristallisation. — Enfin beaucoup de métaux peuvent être obtenus cristallisés. Ils affectent en général la forme cubique, quelques-uns, tels que le bismuth et l'antimoine, cristallisent en rhomboèdres.

§ 10. — ÉTUDE PARTICULIÈRE DES MÉTAUX.

— Un d'eux, l'*hydrogène*, gazeux à la température ordinaire, présente des propriétés très remarquables qui le distinguent de tous les autres; c'est le seul dont nous ferons une étude particulière.

HYDROGÈNE. — H.

Équivalent en poids = 1. Équivalent en volume = 2[1].

75. — L'*hydrogène* a été découvert en 1777 par Cavendish. Dans les conditions ordinaires de température et de pression, c'est un gaz incolore et inodore.

76. Conductibilité. — Il est bon conducteur de la chaleur et de l'électricité, tout comme les vapeurs métalliques, propriété qui n'appartient qu'à lui parmi les gaz; on s'en assure au moyen de l'appareil suivant (*fig.* 21). Un tube AB de verre contient à son intérieur un

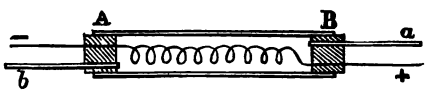


Fig. 21. — Conductibilité de l'hydrogène pour la chaleur.

fil fin de platine enroulé en spirale, et qui traverse des bouchons A, B; ceux-ci portent également des tubes de verre *a*, *b* par lesquels on peut faire circuler un courant d'hydrogène. Si l'on met les deux bouts du fil en communication avec les deux pôles d'une pile, le tube étant plein d'air, le fil rougit immédiatement, mais il n'en est plus de même si l'on recommence l'expérience en faisant passer dans le tube un courant d'hydrogène; ce gaz, bon conducteur de la chaleur, le refroidit assez pour qu'il ne puisse pas atteindre la température du rouge.

La conductibilité de l'hydrogène pour la chaleur augmente quand on le comprime, tandis que celle des autres gaz fait précisément le contraire.

77. Liquéfaction. — L'hydrogène est très difficile à liquéfier; on y arrive cependant à l'aide de l'appareil suivant, dû à M. Cailletet, et qui peut servir pour tous les autres gaz.

1. On verra plus loin (**100** à **105**) ce que sont les *équivalents* et l'usage qu'on peut en faire.

Cet instrument se compose (*fig.* 22) d'une éprouvette d'acier B, assez épaisse pour résister à une pression de 1000 atmosphères, et dont l'in-

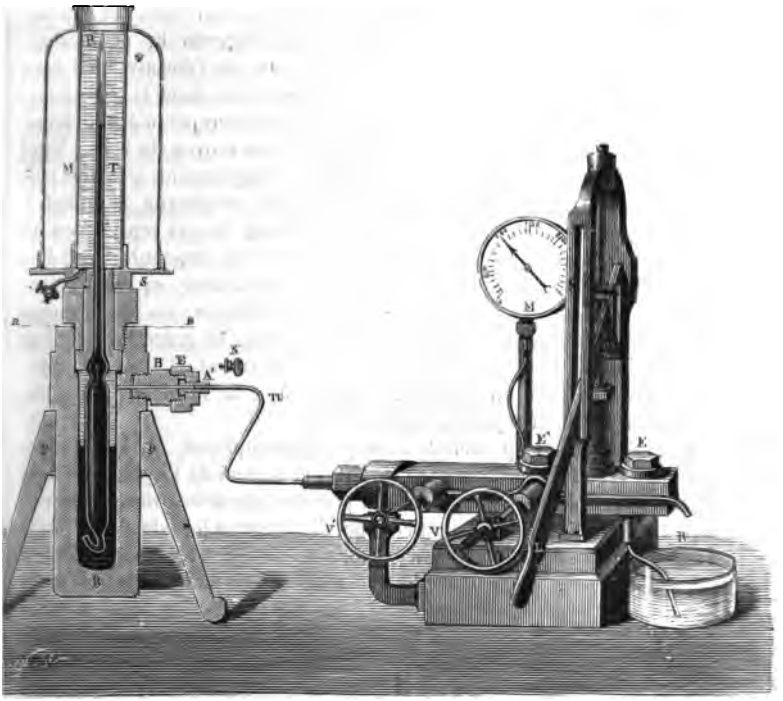


Fig. 22. — Appareil de M. Cailletet pour la liquéfaction des gaz.

térieur communique par un tube métallique flexible T U avec l'appareil de compression. La partie supérieure de l'éprouvette est munie d'un pas

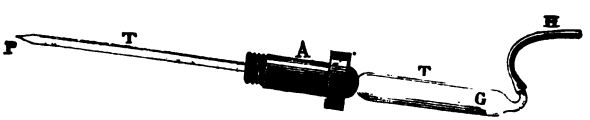


Fig. 22 *bis*.

de vis *nn'* sur lequel on adapte, à l'aide d'un écrou de bronze S et d'une pièce métallique A (*fig.* 22 *bis*), le réservoir de verre T qui contient l'hydrogène. Il est formé d'un tube épais et étroit T P, soudé à une partie large T G plongée dans le mercure dont l'éprouvette est remplie; la partie étroite qui sort de l'éprouvette B est enveloppée

d'un manchon de verre M qu'on remplit de glace ou d'eau froide, le manchon est lui-même entouré d'une cloche C, destinée à retenir les éclats de verre en cas de rupture.

L'appareil de compression est une pompe à piston plongeur mû par un levier L. Cette pompe aspire l'eau d'un réservoir R, et la comprime dans le tube T*u*, ce qui refoule le mercure de l'éprouvette B dans le réservoir de verre T; le gaz comprimé se réunit dans le tube capillaire, et y atteint une pression qu'on peut pousser jusqu'à 500 atmosphères, soit en manœuvrant le levier M, soit au moyen du volant V qui permet de comprimer plus lentement. Quand l'hydrogène n'occupe plus qu'un petit volume dans le tube capillaire, on tourne le volant V qui laisse subitement échapper l'eau comprimée, le gaz reprend en un instant son volume primitif, et comme il ne peut emprunter qu'à lui-même la chaleur qui lui est nécessaire pour se dilater, sa température éprouve subitement, par le seul fait de la détente, un abaissement énorme que Poisson estime être de 200° environ, et grâce auquel il se liquéfie. Aussi, en tournant brusquement le volant V', voit-on apparaître dans le tube un brouillard blanc dû à de l'hydrogène liquide, mais il disparaît presque instantanément.

78. — Avec un appareil beaucoup plus compliqué, M. Pictet a obtenu des résultats meilleurs; ce savant a condensé de l'hydrogène dans un tube refroidi à — 140° sous la pression de 650 atmosphères; en ouvrant le robinet qui fermait ce tube, l'hydrogène liquide s'en échappa et une partie se solidifia en s'évaporant. Le jet d'hydrogène liquide était opaque sur une longueur de 12 centimètres, et *bleu d'acier;* l'hydrogène solide produisait en frappant le sol un crépitement semblable à celui d'une grenaille métallique qui tombe à terre. L'hydrogène sous cet état offre donc l'apparence d'un métal.

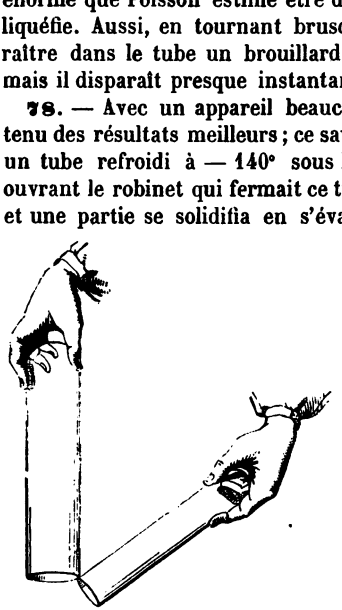


Fig. 23. — Légèreté spécifique de l'hydrogène.

79. Densité. — L'hydrogène est le plus léger des gaz connus; sa densité est 0,0692, de sorte qu'un litre pèse, à 0° sous la pression de 760 millimètres : $1,293 \times 0,0692 = 89$ milligrammes.

On constate cette légèreté en faisant dégager de l'hydrogène au moyen d'un tube de verre effilé, dans de l'eau de savon épaisse; en retirant le tube, un peu de cette eau y adhère et se gonfle en une bulle qui bientôt se détache, et s'élève très rapidement dans l'air.

Si tenant, verticalement et l'orifice en bas l'une à côté de l'autre, deux éprouvettes remplies l'une d'air, l'autre d'hydrogène, on incline peu à peu celle-ci, de telle façon qu'elle vienne se placer au-dessous de la première, son ouverture étant tournée par en haut, on voit que l'hydrogène qu'elle renferme, s'en échappe grâce à sa légèreté, et vient occuper l'éprouvette supérieure en prenant la place de l'air qui la remplissait primitivement (*fig.* 23).

C'est grâce à cette propriété que l'hydrogène sert à gonfler les ballons; ce n'est là en somme qu'une répétition sur une grande échelle de l'expérience précédente.

80. Endosmose. — En vertu de son extrême légèreté l'hydrogène traverse avec facilité les *cloisons poreuses;* Graham a démontré en effet que *le passage des gaz à travers ces cloisons, se fait dans le rapport inverse des racines carrées des densités de ces gaz.* Ainsi, considérons deux gaz de densités D, D′, les quantités q, q' de ces corps qui passeront en un temps déterminé à travers une cloison poreuse, seront données par la relation :

$$\frac{q}{q'} = \sqrt{\frac{D'^2}{D^2}}.$$

L'oxygène par exemple, dont la densité est 16 fois celle de l'hydrogène, traverse la cloison 4 fois moins vite que lui; l'air se comporte à peu près comme l'oxygène.

81. — On vérifie le fait à l'aide de petits appareils dus à M. Debray. 1° Un vase poreux de pile (*fig.* 24) est fermé par un bouchon muni de deux tubes B, A, et l'on fait passer par le tube A qui s'élève jusqu'au fond du vase, un rapide courant d'hydrogène; il chasse l'air de l'appareil et s'échappe par le tube B plongé dans un liquide coloré. Une fois le système rempli d'hydrogène, on ferme le robinet *r*; l'hydrogène s'échappe alors par le vase poreux bien plus vite que l'air ne rentre, aussi la pression diminue-t-elle très notablement à son intérieur, et le liquide monte dans le tube B.

82. — 2° On peut aussi adapter au vase poreux un tube de verre BC (*fig.* 25), recourbé, et contenant un liquide coloré; l'appareil étant plein d'air et le robinet *r* fermé, on recouvre le vase poreux d'une cloche remplie d'hydrogène; ce gaz pénètre dans le vase poreux plus vite que l'air ne s'en échappe, aussi la pression augmente à son intérieur, et le liquide coloré descendant dans la branche B qui communique avec le vase poreux, s'élève en C dans l'autre branche.

83. — Au lieu de se servir de terre poreuse comme cloison perméable, on peut encore, au moyen d'une expérience imaginée par M. H. Sainte-Claire Deville, montrer que l'hydrogène est capable de traverser des parois métalliques.

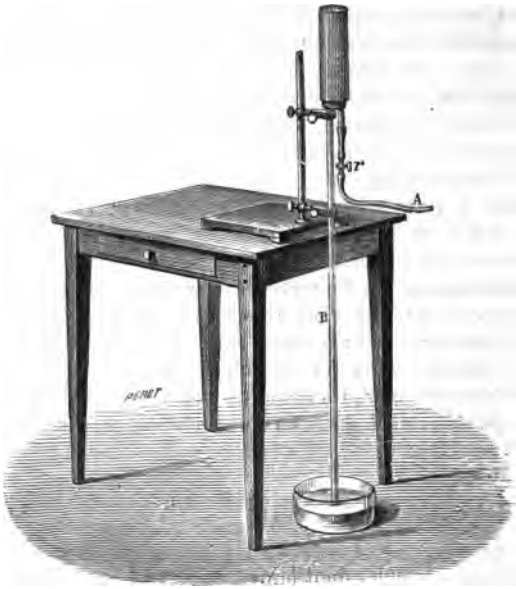


Fig. 24. — Endosmose de l'hydrogène à travers une cloison poreuse.

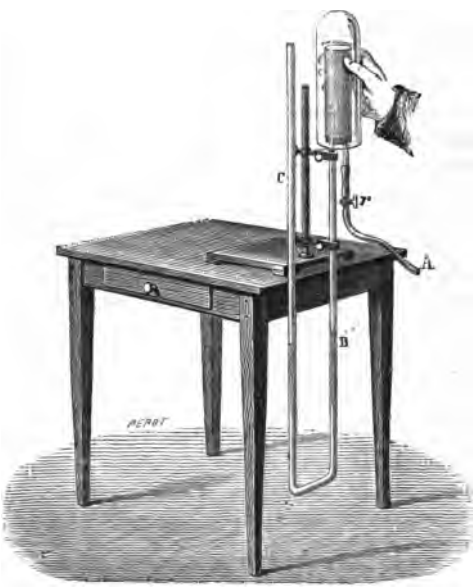


Fig. 25. — Endosmose de l'hydrogène à travers une cloison poreuse.

Un tube de fer A (*fig.* 26) est soudé à deux tubes de cuivre, *a*, *b*, dont l'un plonge dans du mercure D; le tube de fer est introduit dans un cylindre de porcelaine B destiné à le protéger, puis on le chauffe dans un bon fourneau C tout en y faisant passer un courant d'hydrogène.

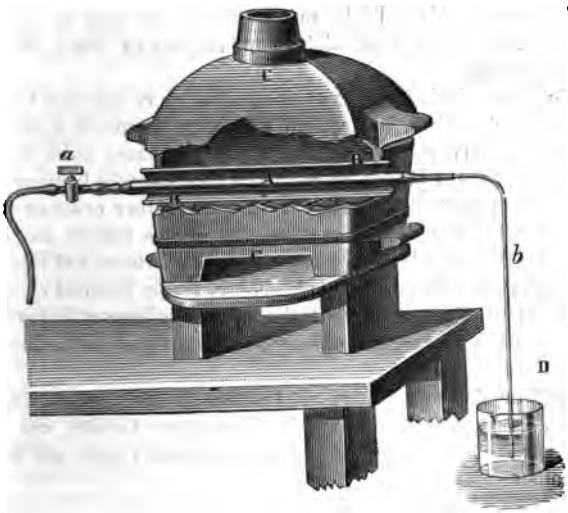


Fig. 26. — Passage de l'hydrogène à travers un tube de fer.

Si au bout de quelque temps on arrête le courant gazeux en fermant le robinet *a*, on voit le mercure monter peu à peu dans le tube *b*, et le mouvement d'ascension s'accélère quand on élève la température du fourneau. Le fer devient suffisamment poreux à chaud pour que l'hydrogène le traverse malgré la pression atmosphérique, et le mercure monte dans le tube *b* jusqu'à 740 millimètres environ.

84. Solubilité. — L'hydrogène est très peu soluble dans l'eau; un litre en dissout 19 centimètres cubes environ, à la température ordinaire.

Il se combine avec les métalloïdes et avec quelques métaux, dans des circonstances que nous indiquerons en étudiant les divers composés binaires.

85. Préparation. — L'hydrogène se retire de l'eau à l'aide de différents procédés qui seront exposés ou expliqués plus loin (**257** *bis*, **292**, **293**, **469**).

§ 11. — DES MÉTALLOÏDES EN GÉNÉRAL.

86. — Les *métalloïdes* sont des corps simples, mauvais conducteurs de la chaleur et de l'électricité, ne présentant que par exception un éclat comparable à l'éclat métallique; ils ne sont ni ductiles ni malléables; ceux qui sont solides sont fragiles ou mous, et ils n'ont aucune ténacité.

Un de leurs principaux caractères consiste en ce que par leur combinaison avec l'oxygène, ils donnent naissance au moins à un composé *acide*, c'est-à-dire capable de s'unir avec les bases pour former des sels. Ils ne donnent jamais au contraire de composés basiques.

87. — Les métalloïdes sont à la température ordinaire: gazeux comme l'azote, le chlore, l'oxygène; ou solides comme le soufre, le phosphore, l'arsenic, le carbone: un d'eux, le brome, est liquide.

Les uns, comme le soufre, le phosphore, l'iode, fondent et se volatilisent aisément, d'autres au contraire, comme le bore et le carbone, ne fondent pas aux températures les plus élevées que nous sachions produire.

La couleur des métalloïdes est variable avec chacun d'eux, et tous ceux qui ne sont pas gazeux cristallisent avec facilité; ces derniers sont aussi plus lourds que l'eau, comme on peut en juger par le tableau ci-dessous :

	DENSITÉ.		DENSITÉ.
Soufre	2,0	Brome	2,96
Sélénium	4,3	Iode	4,95
Tellure	6,24	Carbone . . . de 1,5 à	3,5
Phosphore	1,77	Silicium	2,65
Arsenic	5,7	Bore	2,7

Ces propriétés générales étant indiquées, nous allons étudier en particulier les principaux métalloïdes.

§ 12. — ÉTUDE PARTICULIÈRE DES MÉTALLOÏDES.

I — OXYGÈNE — O.

Équivalent en poids = 8. Équivalent en volume = 1.

88. — L'*oxygène* a été découvert en 1774, presque simultanément, en Angleterre par Priestley, et en Suède par Scheele.

89. Liquéfaction. — L'oxygène, pris à la température ordinaire, est un gaz incolore très difficile à liquéfier; M. Cailletet y est arrivé cependant avec l'appareil décrit plus haut (**77**). Ce gaz, comprimé à — 29° sous une pression de 300 atmosphères, puis brusquement dé-

tendu, se transforme en un brouillard blanc intense d'oxygène liquéfié, ou même solidifié, grâce au froid qui accompagne la détente.

M. Pictet, en opérant comme il l'a fait pour l'hydrogène, a comprimé de l'oxygène à — 140° sous la pression de 320 atmosphères dans un tube de verre, et en ouvrant celui-ci il a vu l'oxygène jaillir sous la forme d'un jet liquide quand il inclinait l'appareil.

Enfin plus récemment, MM. Wroblewski et Olszewski ont pu le condenser à — 125°, sous la forme d'un liquide incolore, transparent, très mobile, dont la densité est de 0,9 environ; il conserve cet état liquide à — 136° sous la pression de 22 atmosphères.

90. Densité. — La densité de l'oxygène gazeux est 1,1056, de sorte qu'un litre de ce gaz, pris à 0° et sous 760^{mm}, pèse :

$$1,1056 \times 1^{gr},293 = 1^{gr},430.$$

91. Solubilité. — Il est peu soluble dans l'eau ; un litre en dissout environ 30 centimètres cubes à 15 degrés, et 41 à zéro.

92. Oxygène condensé. — Ozone. — Nous avons dit que les corps simples sont susceptibles de se condenser, ou de se combiner à eux-mêmes en changeant de propriétés (**65**) ; l'oxygène va nous en fournir un exemple :

Quand on fait passer lentement un courant d'oxygène dans un appareil à *effluves électriques*, c'est-à-dire par exemple entre deux tubes de verre concentriques et très voisins, dont l'un communique avec le pôle + et l'autre avec le pôle — d'une forte bobine d'induction, il éprouve, sous l'action de l'électricité, une modification très importante; son volume diminue d'un tiers, et sa densité augmente dans la même proportion, en même temps il absorbe de la chaleur; bref il se forme un nouveau corps, l'*ozone*, par suite de la condensation de l'oxygène, ou de sa combinaison avec lui-même.

24 grammes ou 3 équivalents d'oxygène qui occupent 3 volumes, se condensent en 1 équivalent ou 2 volumes d'ozone, en absorbant 14,8 calories; on a donc :

$$3.O = \text{ozone} - 14,8 \text{ calories.}$$

93. — L'ozone, corps endothermique, est très facile à décomposer; aussi, pour transformer en ozone la majeure partie de l'oxygène qui traverse l'appareil à effluves, faut-il opérer à basse température; à — 89° les $\frac{2}{3}$ de l'oxygène qui passe sont transformés.

94. Propriétés de l'ozone. — L'ozone est un gaz doué d'une odeur pénétrante, c'est celle que l'on perçoit auprès des machines électriques qui fonctionnent. Vu sous une grande épaisseur, ou comprimé sous la pression de quelques atmosphères, il est bleu.

MM. Hautefeuille et Chappuis, comprimant avec précaution dans l'appareil de M. Cailletet, et à 125 atmosphères, de l'ozone refroidi à — 100°, puis le détendant brusquement, l'ont transformé en un liquide bleu foncé, qui s'évapore lentement en donnant un gaz bleu d'azur.

Puisque l'ozone provient de 3 volumes d'oxygène condensés en 2, sa densité doit être les $\frac{3}{2}$ de celle de l'oxygène; on trouve en effet qu'elle est égale à 1,658.

L'ozone formé avec absorption de chaleur est un corps instable, très facile à décomposer (**55**); il se détruit peu à peu à la température ordinaire, et bien plus vite quand on le chauffe, en régénérant de l'oxygène.

95. Préparation de l'oxygène. — Ce gaz s'obtient 1° en décomposant certains oxydes par la chaleur (**226** à **230**).

2° En décomposant certains sels par la chaleur (**528**).

3° En le retirant de l'atmosphère (**624**).

L'oxygène se combine à tous les autres corps simples, très souvent avec un vif dégagement de chaleur et de lumière (**217** à **224**).

II. — SOUFRE — S.

Équivalent en poids = 16. Équivalent en volume = 1.

96. — Le *soufre* se rencontre dans la nature au voisinage des volcans, aussi est-il connu de toute antiquité. A la température ordinaire c'est un corps solide d'un beau jaune, dépourvu d'odeur.

97. Conductibilité. — Il est mauvais conducteur de l'électricité, et il s'électrise positivement quand on le frotte. Il ne conduit pas non plus la chaleur, ainsi un bâton de soufre qu'on tient à la main ou qu'on plonge dans l'eau chaude, craque et se brise; comme la chaleur se propage très lentement dans ce corps, les parties extérieures et chaudes du bâton se dilatent plus vite que les portions intérieures, il en résulte des ruptures partielles indiquées par les craquements que le bâton fait entendre, et souvent une rupture totale.

98. Cristallisation. — Le soufre cristallise facilement et sous deux formes incompatibles, c'est donc un corps *dimorphe*.

1° Si l'on fond du soufre dans un creuset et qu'on le laisse ensuite lentement refroidir, il ne tarde pas à se former une croûte solide à la surface; on la perce en deux points et, renversant le creuset, on fait écouler la partie liquide, il reste alors contre les parois du vase de belles aiguilles transparentes dérivant d'un prisme oblique à base rhombe (*fig.* 27).

2° Quand on dissout du soufre dans du sulfure de carbone et qu'on abandonne la liqueur à l'évaporation, elle dépose des octaèdres transparents, dérivant d'un prisme droit à base rhombe (*fig.* 28), par conséquent incompatibles avec les prismes.

99. — Les cristaux prismatiques ne s'altèrent pas quand on les conserve à une température voisine de 100°; mais à la température ordinaire ils deviennent opaques, et si on les regarde alors au microscope, on les trouve transformés en une multitude de petits octaèdres accolés les uns aux autres et formant des chapelets. Le soufre octaédrique au contraire ne s'altère pas à froid, mais vers 100° les cristaux perdent leur transparence et se transforment en prismes. D'une manière générale, l'octaèdre est pour le soufre une forme d'équilibre

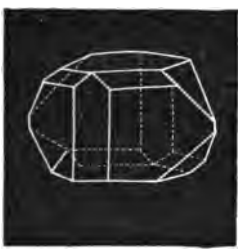


Fig. 27. — Cristal de soufre. — Prisme oblique à base rhombe.

Fig. 28. — Cristal de soufre. — Octaèdre dérivant d'un prisme droit à base rhombe.

stable à la température ordinaire; le prisme en est une autre qui correspond à une température élevée. Aussi quel que soit le mode de cristallisation que l'on emploie, le soufre se dépose toujours en octaèdres quand on opère à température relativement basse; toujours en prismes quand la cristallisation a lieu aux environs de 100°.

100. Fusion. — Le soufre fond vers 114° en un liquide jaune clair et transparent; il bout à 440° en donnant une vapeur rouge foncée.

101. Densité. — La densité du soufre octaédrique est 2,03; celle du soufre prismatique, 1,97. La densité de sa vapeur prise au-dessus de 1000° est 2,2.

102. Solubilité. — Le soufre est insoluble dans l'eau, il se dissout en petite quantité dans l'alcool, la benzine, l'éther, et en forte proportion dans le sulfure de carbone. Sa solubilité dans ces différents liquides augmente à mesure que leur température s'élève davantage.

103. Soufre allotropique insoluble. — Le soufre éprouve, dans certaines circonstances, et en particulier sous l'action de la chaleur, une modification particulière, qui le transforme en un corps non cristallisé, insoluble dans le sulfure de carbone, et dont la densité est 2,046.

Prenons du soufre cristallisé entièrement soluble dans ce sulfure, et chauffons-le, il fond vers 114° en un liquide jaune; si l'on continue à chauffer ce liquide, il brunit, perd sa mobilité, et à 220° il ressemble à du goudron très épais; au-dessus de cette température, et jusqu'au

moment où il commence à bouillir, il devient un peu moins visqueux, mais il conserve sa couleur foncée.

Quand on coule du soufre fondu dans l'eau, en ayant soin de l'y faire tomber en filet mince pour le refroidir subitement, on obtient une matière molle, élastique, qui se laisse aisément tirer en fils, et à laquelle on donne le nom de *soufre mou*. Si l'on coule une partie du soufre à 150°, une autre à 170°, une autre à 220°, une autre à 400°, etc...., on obtient des soufres mous qui diffèrent par leur couleur et leur élasticité, et si, après les avoir séchés, on les traite par le sulfure de carbone, on constate qu'au lieu de se dissoudre entièrement dans le liquide comme les cristaux desquels on est parti, tous laissent un résidu insoluble. La quantité de celui-ci est variable suivant la température à laquelle le soufre a été coulé ; on n'en trouve que fort peu dans le soufre trempé au-dessous de 155°, puis le poids du résidu va en augmentant jusqu'à 270°, il diminue ensuite quand on dépasse cette dernière température.

104. — Or ce résidu insoluble est du soufre qui a changé de propriétés en conservant une certaine quantité de chaleur, comme le montre bien l'expérience suivante : On enveloppe la boule d'un thermomètre avec du soufre mou qui renferme une certaine proportion de soufre insoluble, puis on la chauffe dans une étuve. A un moment donné, vers 95°, le thermomètre s'élève tout d'un coup de 10 à 15 degrés, et si à ce moment on examine le soufre mou, on trouve qu'en même temps qu'il vient de perdre cette chaleur, il a repris sa dureté et son entière solubilité dans le sulfure de carbone.

105. Action de la chaleur sur le soufre. — Ainsi le soufre se modifie sous l'influence de la chaleur et devient du soufre insoluble; les variations de couleur, de consistance, etc.... en un mot de propriétés qu'on observe dans le soufre fondu, à mesure qu'on le chauffe davantage, sont en relation intime avec les poids de soufre insoluble qui se produisent, c'est-à-dire avec les quantités de chaleur plus ou moins grandes que le soufre absorbe, et qui sont la cause de ces changements de propriétés.

106. Préparation du soufre. — Le soufre se rencontre au voisinage des volcans mélangé avec des quantités variables de terre et de matières pierreuses. Le procédé le plus simple pour l'extraire est le suivant :

On commence par construire un plan incliné *ae* que l'on entoure d'un mur circulaire A en maçonnerie, et sur lequel on bâtit une meule (*calcarone*) de minerai; pour cela on dispose sur le plan incliné, d'abord les morceaux de minerai les plus gros et les plus résistants, puis des fragments plus petits, tout en ménageant des coulées verticales, sortes de cheminées *bb*, assez régulièrement espacées (*fig.* 29); enfin on couvre la meule C avec du poussier de minerai *o o*.

La meule une fois construite, on projette dans les canaux *bb* des paquets d'herbes sèches allumées; peu à peu le feu se communique

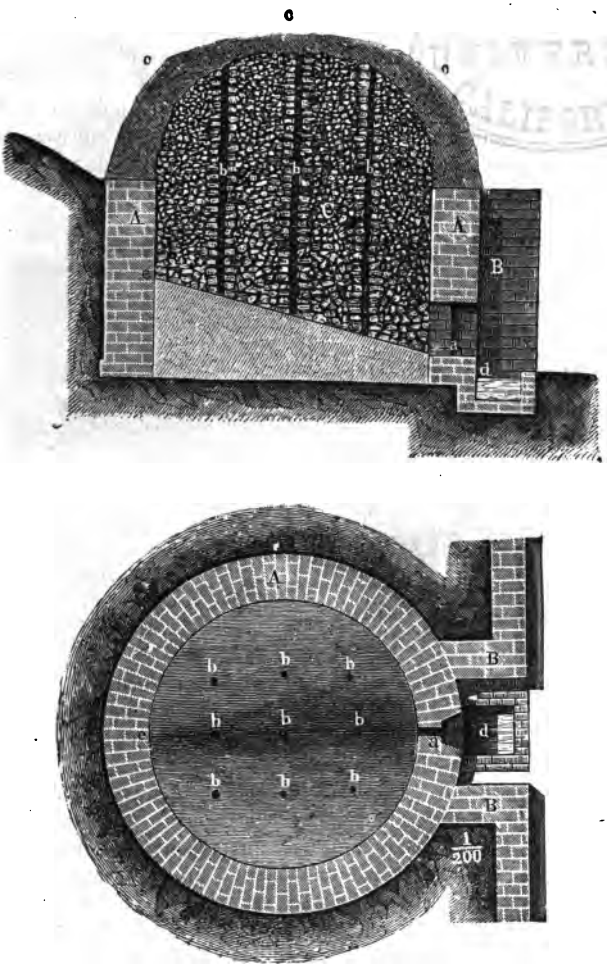


Fig. 29. — Extraction du soufre ; procédé des *calcaroni*.

aux parois des cheminées, une portion du soufre brûle, le tas s'échauffe, et alors une autre partie du soufre fond et se rassemble vers la région la plus basse du plan incliné ; on le fait écouler par des ouvertures *a*

ménagées à la partie inférieure du mur circulaire dans un réservoir *d*.

Les *calcaroni* peuvent contenir de 100 à 2000 mètres cubes de minerai; mais leur emploi expéditif et peu coûteux n'est applicable qu'aux minerais très riches, car on ne retire par ce procédé qu'une partie du soufre qu'ils renferment; aussi procède-t-on souvent par une autre méthode.

107. — Le minerai est alors introduit dans des pots en terre *a*, fermés par un couvercle *b* de même matière, et placés sur deux rangs dans un fourneau; ils communiquent par des tuyaux de terre *c* avec

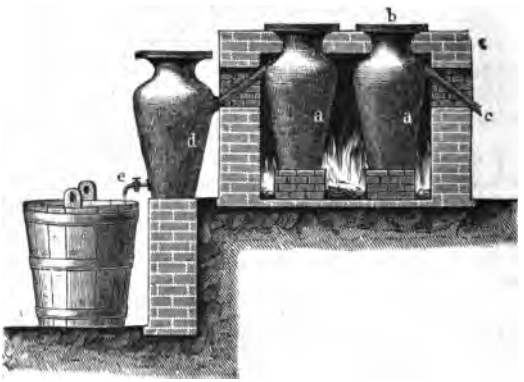


Fig. 30. — Extraction du soufre; procédé de distillation.

des vases tout semblables *d* situés en dehors. En chauffant les pots *a*, le soufre fond d'abord, puis il distille, et va se condenser dans les récipients *b* pendant que les matières terreuses restent en *a*; à l'aide des robinets *e* on recueille le soufre condensé (*fig.* 30).

108. Raffinage du soufre. — Le soufre obtenu par l'un ou l'autre de ces procédés n'est pas pur, il renferme encore quelques matières terreuses (de 1 à 10 pour 100) mécaniquement entraînées par la vapeur; aussi on le soumet habituellement à un raffinage.

Le soufre brut qui arrive en France est raffiné à Marseille. Pour cela faire, on le met dans une chaudière de fonte M, chauffée par la chaleur perdue d'un foyer; il se liquéfie, et les impuretés qui sont les plus lourdes tombent au fond de la chaudière où elles se rassemblent. On fait alors couler à l'aide d'un tuyau le soufre liquide dans une cornue de fonte *c* (*fig.* 31) directement chauffée par la flamme du foyer, et dont le col débouche dans une grande chambre en maçonnerie; celle-ci porte à sa partie inférieure une ou plusieurs ouvertures fermées par des obturateurs, et à la partie supérieure un orifice sur

lequel s'applique une soupape à levier, enfin elle est munie d'une porte latérale P, et son sol est légèrement incliné. La vapeur de soufre qui s'échappe de la cornue, arrivant dans l'air froid de la chambre, se condense subitement et se dépose sous la forme d'une poussière ténue, la *fleur de soufre*, qui se rassemble sur le sol. Mais, comme en même

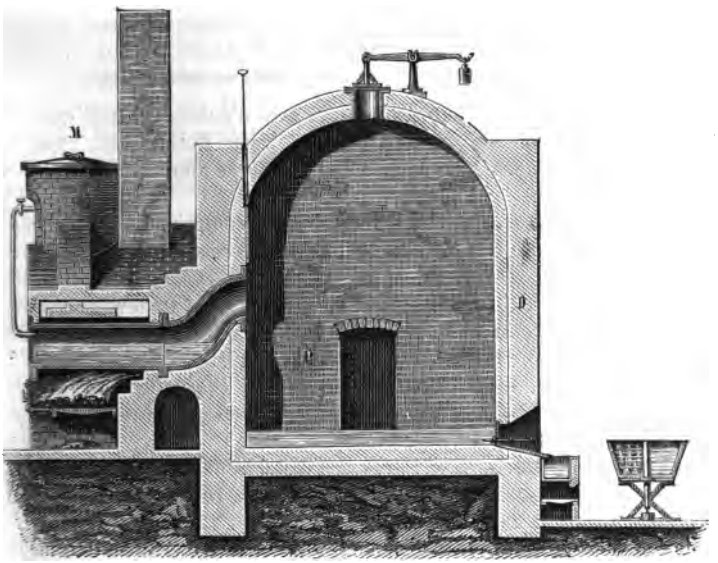


Fig. 31. — Raffinage du soufre.

temps qu'elle se solidifie, cette vapeur abandonne sa chaleur latente de volatilisation, l'air s'échauffe, se dilate, soulève la soupape supérieure afin de s'échapper en partie, et en même temps la température s'élève peu à peu dans la chambre de condensation jusqu'à atteindre bientôt le point de fusion du soufre.

Si l'on veut recueillir la fleur de soufre, on arrête l'opération avant d'arriver à cette température, on laisse refroidir l'appareil, puis on ouvre la porte P et on retire le soufre en fleurs. Si, au contraire, on veut du soufre fondu, on laisse la chambre s'échauffer jusqu'à 114°, et alors la vapeur condensée se rassemble à l'état liquide sur le sol; au bout de quelque temps on débouche les orifices inférieurs, et on fait couler le soufre liquide dans des moules de bois légèrement coniques où il se solidifie; il y prend la forme de bâtons ou de *canons* sous laquelle on le rencontre dans le commerce quand il n'est pas à l'état de fleurs.

109. Usages. — Le soufre est utilisé pour la fabrication de la poudre à canon et des allumettes, le soufrage de la vigne, la fabrication de l'acide sulfurique, etc....; la France en consomme annuellement 26 millions de kilogrammes environ.

Le soufre se combine directement avec presque tous les autres corps simples.

III — AZOTE — Az.

Équivalent en poids = 14. Équivalent en volume = 2.

110. — L'*azote*, longtemps confondu avec d'autres gaz tels que l'acide carbonique, a été caractérisé en 1772 par Rutherford; c'est un gaz incolore, inodore, qui jusqu'à ces dernières années était regardé comme permanent.

111. Liquéfaction. — M. Cailletet, en le comprimant à 200 atmosphères dans son appareil, puis le détendant brusquement, l'a obtenu en petites gouttelettes liquides, qui ruissellent le long des parois du tube et disparaissent rapidement. MM. Wroblewski et Olszewski ont pu, en le comprimant, le maintenir à — 135° sous la forme d'un liquide incolore et mobile, ressemblant à l'oxygène liquéfié.

112. Densité. — Sa densité est 0,971, par conséquent un litre de ce gaz pèse, dans les conditions normales de température et de pression, $0,971 \times 1,293 = 1^{gr},257$.

113. Solubilité. — Il est très peu soluble dans l'eau; 1 litre de ce liquide en dissout 40 centimètres cubes à zéro, et 14 seulement à la température de 20 degrés.

114. L'azote ne s'unit directement à d'autres corps que d'une façon tout exceptionnelle; en général, les composés azotés se produisent d'une manière indirecte lorsqu'on fait intervenir une énergie étrangère telle que la lumière ou l'électricité; on peut obtenir alors des combinaisons de l'azote avec la plupart des métalloïdes et avec quelques métaux.

115. Préparation. — L'azote s'extrait de l'air auquel on enlève son oxygène (**622, 623**); on l'obtient encore en décomposant l'ammoniaque par le chlore (**320**).

IV — PHOSPHORE — Ph.

Équivalent en poids = 31. Équivalent en volume = 1.

116. — Le *phosphore* a été découvert en 1669 dans l'urine, par Brandt, alchimiste de Hambourg; cent ans plus tard Gahn et Scheele reconnurent qu'on peut le retirer des os des animaux, et publièrent un procédé de préparation que l'on suit encore aujourd'hui.

Le *phosphore* est un corps solide à la température ordinaire, incolore et transparent quand il est pur; en général, légèrement jaunâtre parce

qu'il s'est altéré à la lumière du jour (**122**). Il est mou et flexible, si bien qu'on peut en plier un bâton sans le rompre, et que l'ongle le raye sans difficulté ; il a une odeur alliacée, et tire son nom de ce qu'il répand une faible lueur quand on l'abandonne à l'air dans l'obscurité.

Le phosphore fond à 44 degrés en un liquide incolore qui bout à 290°.

Sa densité est 1,84; celle de sa vapeur est 4,32, de sorte qu'un litre de vapeur de phosphore pèse, dans les conditions ordinaires de température et de pression, $4,32 \times 1,293 = 5^{gr},586$.

Le phosphore est insoluble dans l'eau, mais il se dissout très facilement dans le sulfure de carbone.

117. Cristallisation. — Le phosphore s'obtient aisément cristallisé, il suffit pour cela d'évaporer doucement une dissolution de ce corps dans le sulfure de carbone.

On produit plus facilement des cristaux en mettant un peu de phosphore au fond d'un ballon de verre dans lequel on fait le vide, et qu'on étire ensuite à la lampe ; en chauffant vers 30 ou 35° le fond du ballon, le phosphore se volatilise lentement et vient se déposer sur les parois supérieures en beaux cristaux incolores et très brillants; ils appartiennent au système cubique, et ce sont des dodécaèdres rhomboïdaux.

118. Action de l'oxygène. — Le phosphore se combine très facilement avec un grand nombre de corps, en particulier avec l'oxygène, et cette dernière propriété le rend très dangereux à manier; à la température ordinaire il s'unit en effet lentement à l'oxygène de l'air [1] et c'est son oxydation qui produit les lueurs phosphorescentes qui l'enveloppent, mais pour peu que la température s'élève il s'enflamme (vers 60°) et brûle avec une extrême vivacité. Un frottement contre un corps dur suffit pour provoquer son inflammation dans l'air, aussi l'on ne doit le manier qu'avec de grandes précautions, et toujours sous l'eau, de manière à ne pas le mettre en contact avec l'oxygène. On le conserve d'ailleurs dans des vases remplis d'eau.

119. Action sur l'organisme. — Le phosphore est une substance extrêmement vénéneuse; quelques centigrammes introduits dans l'estomac suffisent pour déterminer la mort, et on ne lui connaît pas de contre-poison. Quant aux brûlures faites par le phosphore enflammé, après les avoir bien lavées pour dissoudre autant que possible l'acide formé pendant la combustion [*acide phosphorique* (**536**)], on les recouvre avec une pâte formée de magnésie délayée dans un peu d'eau; cette magnésie se combinant avec l'acide phosphorique l'empêche de corroder les tissus.

120. Allumettes phosphorées. — Le phosphore est employé surtout dans la préparation des allumettes dites *allumettes chimiques* ou *allumettes phosphorées*, qui en consomme annuellement en France

1. L'air est un mélange d'oxygène et d'azote (**602**).

40 000 kilogrammes. Le corps d'une allumette est formé par une buchette, tantôt prismatique, tantôt cylindrique, de bois bien sec (*tremble, peuplier blanc, pin*); on la plonge d'abord, sur une longueur de 4 à 5 millimètres, dans un bain de soufre fondu, on laisse refroidir, puis on on la trempe ensuite, sur une longueur d'environ 2 millimètres, dans une pâte inflammable formée de 2 parties de phosphore, 3 de gomme, 2 de sable fin, 2 de bioxyde de plomb; enfin on laisse sécher.

Afin d'éviter l'odeur désagréable que répand le soufre quand il brûle, on le remplace souvent par de l'*acide stéarique* (matière dont on fait les bougies); on adapte ensuite, comme au cas précédent, de la pâte inflammable à l'extrémité de l'allumette.

En frottant contre un corps dur la pâte phosphorée qui garnit le bout de l'allumette, on enflamme le phosphore; la combustion se communique au soufre ou à l'acide stéarique, enfin elle gagne le bois qui constitue le corps de l'allumette.

121. Préparation du phosphore. — Le phosphore se produit quand on décompose par du charbon l'acide phosphorique que l'on retire des os des animaux; cette opération, un peu compliquée, sera décrite et expliquée plus loin (**592, 593**).

122. Phosphore condensé ou **phosphore rouge.** — Le phosphore est susceptible d'éprouver, sous l'action de divers agents, une condensation, une sorte de combinaison avec lui-même, à la suite de laquelle ses propriétés sont complètement modifiées.

Lorsqu'on expose à la lumière des cristaux incolores et transparents de phosphore, ils deviennent rapidement rouges à la surface, et si on les traite alors par du sulfure de carbone, ce liquide qui les dissolvait tout entiers quand ils étaient incolores, laisse maintenant un résidu rouge insoluble plus ou moins abondant. On arrive au même résultat quand, au lieu d'exposer le phosphore blanc à l'action de la lumière, on le soumet pendant quelque temps à l'action de la chaleur; ainsi en chauffant du phosphore à l'abri de l'air dans un vase fermé, et à 265 degrés, pendant un certain nombre d'heures, on le change en une masse rouge à cassure vitreuse; en opérant à 580° on obtient encore une matière rouge compacte, mais à l'intérieur de laquelle on rencontre des géodes tapissées par de fines aiguilles d'un beau rouge rubis et transparentes, qui sont des cristaux de phosphore rouge.

123. — Le phosphore rouge diffère du phosphore blanc par une certaine quantité de chaleur en moins; ce dernier perd en se condensant, c'est-à-dire en devenant rouge, un certain nombre de calories; on a pour un équivalent ou 31 grammes de phosphore:

$$\text{Ph } \textit{blanc} = \text{Ph } \textit{rouge} + 19{,}2 \text{ calories.}$$

124. Propriétés du phosphore rouge. — Cette perte de calories ou de force vive intérieure modifie toutes les propriétés du phos-

phore; d'abord il s'est condensé et contient, sous le même volume, une plus grande quantité de matière pesante; en effet, tandis que la densité des cristaux de phosphore blanc est 1,83, celle des cristaux de phosphore rouge est 2,34.

Le phosphore rouge cristallise en rhomboèdres. Il est inodore, dur, cassant, facile à pulvériser, et insoluble dans le sulfure de carbone; il n'est pas phosphorescent et ne s'enflamme pas à l'air à la température ordinaire, aussi peut-on le manier sans précautions et sans le moindre danger; de plus, il n'est pas vénéneux. Il ne fond pas lorsqu'on le chauffe, mais quand les circonstances sont convenables, il se transforme en phosphore blanc et cela en absorbant de la chaleur.

125. Transformation du phosphore blanc en phosphore rouge et transformation inverse. — La transformation du phosphore blanc en phosphore rouge se fait de deux façons bien différentes:

Mettons en effet une certaine quantité de phosphore blanc dans un tube de verre, fermons celui-ci à la lampe après y avoir fait le vide, et chauffons-le; le phosphore fond, puis il se vaporise en partie, de telle sorte que le tube en renferme à la fois sous l'état liquide et sous celui de vapeur; or, ce liquide et cette vapeur peuvent tous deux donner naissance à du phosphore rouge.

126. — 1° *Transformation du phosphore liquide.* — Le phosphore blanc resté liquide dans le tube commence à se colorer quand la température atteint 280°; sa transformation en phosphore rouge avec dégagement de chaleur, s'effectue d'autant plus vite que la température est plus haute; elle est très rapide à 520°, et bientôt tout le liquide est solidifié, et transformé en phosphore rouge.

127. — 2° *Transformation de la vapeur.* — Il n'en est pas de même de la vapeur qui remplit le tube au-dessus du liquide, et qui possède sa tension maximum. Au-dessus de 280°, elle se change bien aussi en phosphore rouge qui se dépose sur les parois du tube, mais toute la vapeur ne se transforme pas; le phénomène s'arrête dès que la tension de cette vapeur, après avoir diminué peu à peu à mesure que du phosphore rouge se dépose, a atteint une certaine valeur à laquelle MM. Troost et Hautefeuille, qui ont étudié ce phénomène, donnent le nom de *tension de transformation.*

Ainsi, quand on prend de la vapeur de phosphore sous sa tension maximum à une température déterminée, supérieure à 280°, on la voit graduellement se transformer en phosphore rouge, jusqu'à ce que la tension diminuant peu à peu soit arrivée à une certaine valeur (tension de transformation) inférieure à la tension maximum, et qui ne varie plus désormais; on trouve par exemple:

	TENSION MAXIMUM, H.	TENSION DE TRANSFORMATION, *h*.
à 360°	3,2 atmosphères.	0,12 atmosphères.
à 440°	7,5 —	1,65 —

Il est facile de comprendre comment, une fois la tension de transformation, *h*, atteinte à une certaine température, la formation du phosphore rouge doit s'arrêter.

Si, en effet, on prend du phosphore rouge pur, qu'on l'enferme, comme nous avons fait pour le phosphore blanc, dans un tube scellé, vide d'air, et qu'on le chauffe à *t*° par exemple, l'expérience montre qu'il se transforme en phosphore blanc qui se vaporise, et que le phénomène cesse au moment où la tension de la vapeur ainsi formée devient égale à la tension de transformation *h*, qui correspond à la température *t*.

On voit donc 1° qu'à une température donnée la vapeur de phosphore blanc se transforme en phosphore rouge tant que sa tension est supérieure à la tension de transformation qui correspond à la température de l'expérience ; 2° que le phosphore rouge à cette même température se change en phosphore blanc tant que la tension de la vapeur de ce dernier est inférieure à la tension de transformation, et quand elle lui devient égale, la transformation s'arrête. Nous sommes ici en présence de deux réactions inverses, qui peuvent avoir lieu à la même température, et qui se limitent mutuellement.

128. Analogies entre les transformations du phosphore et la formation ou la condensation des vapeurs. — Or, quand on étudie la formation des vapeurs dans le vide, on se trouve là aussi en présence de deux phénomènes inverses qui se limitent réciproquement, et entre lesquels s'établit un certain état d'équilibre. Nous savons en effet qu'à une température donnée, un liquide ou un solide se vaporise en absorbant de la chaleur, jusqu'à ce que sa vapeur ait acquis la *tension maximum* qui correspond à cette température ; puis le phénomène s'arrête. Au contraire, si la vapeur avait une tension supérieure à cette tension maximum, elle reprendrait en partie l'état liquide ou l'état solide en dégageant de la chaleur, jusqu'à ce que sa pression soit descendue à la tension maximum correspondant à la température de l'expérience.

De même ici, à une température donnée, le phosphore rouge se transforme en vapeur de phosphore blanc en absorbant de la chaleur, jusqu'à ce que la tension de cette vapeur soit égale à la *tension de transformation* qui correspond à la température de l'expérience, puis tout s'arrête. Au contraire, de la vapeur de phosphore blanc, prise à une tension supérieure à la tension de transformation, se condense en phosphore rouge en dégageant de la chaleur, et le phénomène s'arrête encore quand la pression de cette vapeur est descendue à la

valeur de la tension de transformation correspondante à la température de l'expérience.

Il est très remarquable que la loi des *tensions de transformation*, suivant laquelle le phosphore rouge se produit aux dépens de la vapeur de phosphore blanc, ou cette vapeur aux dépens du phosphore rouge, soit, à un facteur constant près, la même que celle des *tensions maxima* qui préside à la formation et à la condensation des vapeurs dans le vide ; ce n'est pas là du reste un cas isolé ; ce que nous constatons ici pour le phosphore se présente avec tous les corps, simples ou composés, dont la vapeur est susceptible de se transformer en une matière plus condensée, en dégageant une certaine quantité de chaleur.

129. Usages. — Le phosphore rouge n'étant pas vénéneux, et ne s'enflammant pas à l'air, est employé à la fabrication d'allumettes qui ne présentent aucun danger d'empoisonnement ou d'incendie, mais elles ont l'inconvénient de ne s'enflammer que sur un frottoir spécial, ordinairement collé sur un des côtés de la boîte qui les renferme. Pour cet usage, on emploie annuellement en France 2000 kilogrammes environ de phosphore rouge.

130. Préparation du phosphore rouge. — On produit industriellement le phosphore rouge en soumettant le phosphore ordinaire à l'action de la chaleur.

On introduit dans une grande marmite de fonte (*fig.* 32) 200 kilogrammes de phosphore, au-dessus duquel on verse une couche d'eau de quelques centimètres, puis on ferme la marmite avec un couvercle de fonte maintenu par des vis de pression et percé de deux ouvertures ; l'une d'elles reste ouverte, l'autre donne passage à un tube de fer qui s'y ajuste hermétiquement et dans lequel on met un thermomètre destiné à indiquer la température de la masse. Cette marmite est placée à l'intérieur d'une seconde plus grande, et directement chauffée par un fourneau ; l'intervallè compris entre les deux marmites est rempli de tournure de fer qui fait fonction de bain de sable.

On chauffe d'abord vers 100° pendant 2 ou 3 jours, afin de chasser l'eau qui recouvre le phosphore, puis on élève la température vers 250° ; la transformation du phosphore liquide commence, et on en suit les progrès en agitant, par le trou du couvercle, une tige de fer dans la masse liquide qui se solidifie peu à peu. Au bout de 10 jours on chauffe à 280°, on maintient cette température pendant 2 jours encore, puis on laisse refroidir la marmite.

Quand elle est froide, on la remplit d'eau ; avec un ciseau et un marteau on détache par morceaux le phosphore rouge qui est très dur, très compact et très adhérent, et les fragments ainsi enlevés sont portés sous des meules qui les pulvérisent. Toutes ces opérations se font sous une couche d'eau, car le phosphore rouge contient encore un peu de phosphore ordinaire qui pourrait s'enflammer à l'air.

Une fois pulvérisé, le phosphore rouge est lavé avec du sulfure de carbone qui enlève tout le phosphore blanc non transformé; on peut aussi le faire bouillir avec une lessive de soude qui n'attaque que le phosphore blanc, puis on le lave et on le sèche.

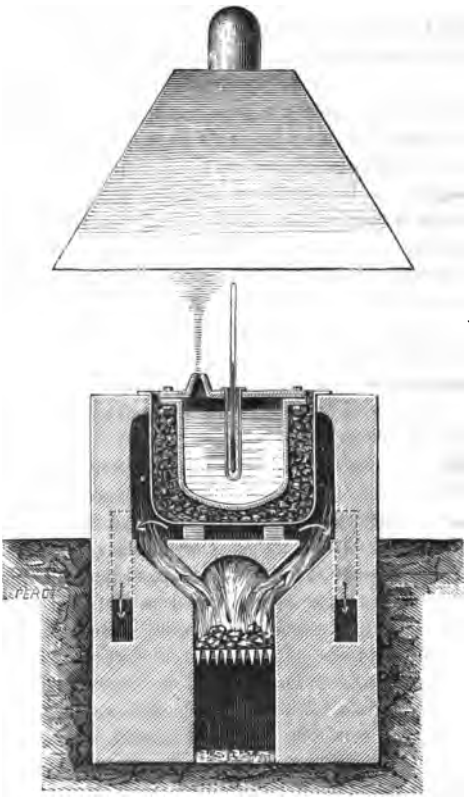


Fig. 32. — Préparation du phosphore rouge.

V. — CHLORE. — Cl.

Équivalent en poids = 35,5. Équivalent en volume = 2.

131. — Le *chlore* a été découvert par Scheele en 1774; c'est, à la température ordinaire, un gaz jaune verdâtre d'une odeur forte et suffocante; introduit dans les poumons, même en petite quantité, il provoque une toux violente et des crachements de sang; c'est donc un corps très dangereux à respirer.

132. Liquéfaction. — Le chlore se liquéfie quand on le refroidit à — 75° sous la pression atmosphérique, ou quand on le comprime à 4 atmosphères et à + 15 degrés (**143, 252**). On obtient ainsi un liquide jaune verdâtre, mobile, dont la densité est 1,33, et qu'on n'a pas pu solidifier jusqu'ici.

133. Densité. — La densité du chlore gazeux est 2,44; un litre de ce gaz, à 0° sous la pression de 760^{mm}, pèse donc :

$$2,44 \times 1,293 = 3^{gr},16.$$

Quand on chauffe fortement le chlore, sa densité diminue peu à peu, et vers 1600° elle n'est plus que 1,6 ; tout se passe comme si la chaleur dédoublait partiellement le chlore en donnant un corps moins condensé, c'est-à-dire renfermant sous le même volume une plus petite quantité de matière pesante.

134. — Le chlore est soluble dans l'eau, qui à la température ordinaire en dissout environ trois fois son volume.

Le chlore se combine facilement et directement avec tous les métaux et avec un grand nombre de métalloïdes; avec quelques-uns de ces derniers, les combinaisons qu'il forme sont indirectes, c'est-à-dire qu'elles n'ont lieu que sous l'influence d'une énergie étrangère, et avec absorption de chaleur.

135. Préparation. — On retire le chlore de l'acide chlorhydrique en le décomposant à l'aide de certains oxydes métalliques. Cette réaction sera décrite et expliquée plus bas (**299**).

VI. — CARBONE — C.

Équivalent en poids = 6. Équivalent en volume = 1.

136. — Le *carbone* est un corps solide ; il est impossible à fondre et à volatiliser aux températures les plus hautes de nos fourneaux, mais en faisant passer dans une baguette de carbone le courant d'une pile de 500 éléments, Despretz a cependant pu le ramollir et le volatiliser en partie.

Le carbone est insoluble dans l'eau et dans tous les liquides connus ; seule la fonte de fer en fusion en dissout une petite quantité dont une partie se dépose en lamelles d'un gris noir (*graphite* **144**), lors du refroidissement de la masse.

137. — Le carbone se présente sous trois états qui paraissent correspondre à trois degrés différents de condensation.

1° Le *carbone amorphe*, dont la densité est voisine de 1,4. Sous l'action d'un oxydant énergique (mélange d'acide azotique et de chlorate de potasse), il disparaît et se transforme en acide carbonique (**372**).

2° Le *graphite*, dont la densité varie de 2,09 à 2,24. Sous l'influence du même oxydant, il donne un composé blanc (*l'acide graphitique*) en écailles minces et insolubles.

3° Le *diamant*, dont la densité est 3,50 environ, et que le même mélange oxydant laisse complètement inaltéré. Le diamant, qui sous le même volume que le carbone amorphe, contient plus de matière pesante, est un corps condensé, encore avec perte de chaleur, comme le phosphore ; un équivalent ou 6 grammes de carbone amorphe perd en effet 1,5 calories en devenant diamant ; on a :

$$C \text{ amorphe} = C \text{ diamant} + 1{,}5 \text{ calories.}$$

Ces trois formes du carbone présentent des propriétés très notablement différentes.

CARBONE AMORPHE.

Il peut affecter lui-même des apparences fort diverses.

138. 1° Noir de fumée. — Le *noir de fumée* est la matière qui colore en noir la fumée des foyers où l'on brûle de la houille, et qui se dépose quand on écrase la flamme d'une lampe ou d'une bougie avec une soucoupe de porcelaine. C'est du carbone amorphe, sous la forme d'une poussière noire, impalpable et très légère. Comme il est inaltérable dans presque toutes les circonstances, il sert, délayé dans de l'huile, pour faire les encres grasses ; on l'emploie aussi dans la fabrication de l'encre de Chine, des encres lithographiques et pour la peinture en noir.

Fig. 33. — Préparation du noir de fumée.

139. Préparation. — On obtient le noir de fumée en brûlant incomplètement des huiles ou des résines, dans une chaudière plate

chauffée par un foyer ; la fumée se rend dans une chambre cylindrique, contre les parois de laquelle le noir se dépose. La partie supérieure de cette chambre est conique, et contient un cône mobile que l'on peut faire descendre et monter à l'aide de cordes et de poulies ; quand il descend, le cône racle les parois de la chambre, et en fait tomber le noir que l'on recueille sur le sol (*fig.* 33).

On le prépare souvent aussi en faisant chauffer de l'huile ou des résines dans une marmite de fonte entourée d'un fourneau de briques (*fig.* 34) ; les vapeurs arrivent par un tuyau *n* à l'orifice d'une chambre

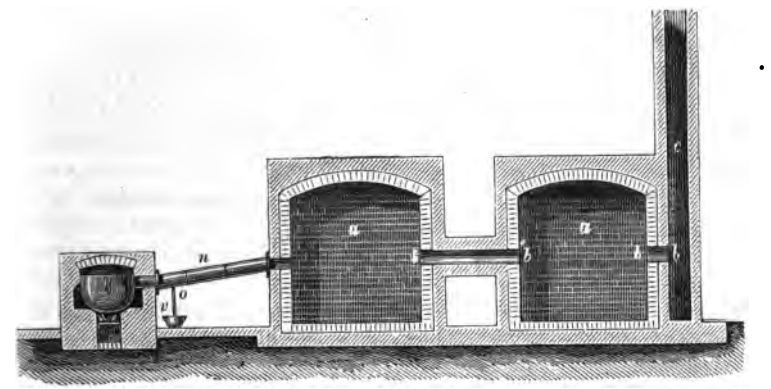


Fig. 34. — Préparation du noir de fumée.

en maçonnerie *a* où on les allume, il se produit une flamme très fuligineuse, et la fumée dépose sur les parois beaucoup de noir de fumée ; on la force à traverser plusieurs chambres successivement, et, au bout d'un certain temps, on détache le noir des parois à l'aide d'un racloir, puis on le recueille. Le noir le plus fin et le plus léger se dépose dans la chambre la plus éloignée du foyer.

Le noir de fumée ainsi préparé contient une petite quantité de matières huileuses et goudronneuses qui se sont volatilisées sous l'action de la chaleur ; on l'en débarrasse en le calcinant, dans un creuset bien fermé, à la température du rouge, qui détruit ces substances.

140. 2° Charbon de bois. — Le *charbon de bois* est aussi du carbone amorphe, ou pour mieux dire il en est presque entièrement formé, car il n'est pas pur ; il est toujours mélangé avec une quantité plus ou moins considérable de cendres (**642**).

141. 3° Charbon de sucre. — On peut obtenir le carbone amorphe sous la forme d'une matière plus compacte que les précédentes. Quand par exemple on chauffe du sucre dans un creuset, il

fond puis se décompose, et finalement il reste une masse brillante, dure et cassante, constituée par du carbone pur ; ce résidu est poreux et très boursouflé, mais si on l'arrose avec un épais sirop de sucre et qu'on le calcine de nouveau, puis qu'on recommence cette opération plusieurs fois successivement, on finit par avoir une masse très dure, compacte et brillante, formée de carbone amorphe.

142. Propriétés du carbone amorphe. — Le carbone amorphe est un corps très mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité ; sa densité est en général inférieure à 1,5 ; il brûle facilement au contact de l'oxygène ou de l'air. Quand il est poreux comme le noir de fumée ou le charbon de bois, il a la propriété de condenser les gaz à son intérieur, et cela d'autant mieux que sa porosité est plus considérable ; on a remarqué aussi que les gaz les plus solubles dans l'eau sont ceux que le charbon condense le mieux : ainsi, par exemple, 1 gramme de charbon de bois calciné, plongé dans l'un des gaz suivants, en retient :

Hydrogène.	1,7	fois son volume.
Azote	7,5	—
Oxygène.	9,2	—
Ammoniaque.	90,0	—

143. *Liquéfaction du chlore.* — Cette propriété permet même de liquéfier commodément certains gaz facilement condensables, tels que le chlore.

Pour effectuer cette opération, on remplit l'une des branches AB d'un tube de verre recourbé, avec du carbone amorphe poreux, de la braise de boulanger par exemple, et l'on fait passer dans le tube, enveloppé de glace, un courant de chlore gazeux qui se condense dans le

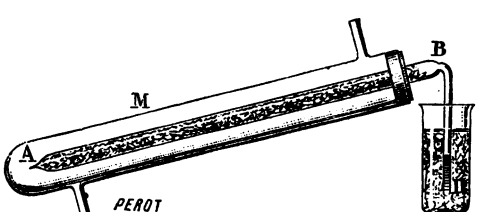


Fig. 35. — Liquéfaction du chlore condensé dans du charbon.

charbon jusqu'à ce que celui-ci en soit saturé. Cela fait, on ferme le tube aux deux bouts, et pendant que la plus courte branche D (*fig.* 35) est plongée dans un mélange réfrigérant, on chauffe l'autre AB au moyen d'un tube plus gros M, dans lequel circule un courant de vapeur d'eau. Sous l'influence de la chaleur, le gaz condensé dans le charbon

se dégage, et bientôt il atteint dans le tube une pression suffisante pour que sa liquéfaction ait lieu. Le liquide condensé se rassemble en D dans la portion la plus froide du tube.

GRAPHITE.

144. — Le *graphite,* souvent désigné par les noms de *plombagine* ou *mine de plomb*, est du carbone cristallisé en petites lamelles hexagonales dérivant d'un rhomboèdre. On le trouve le plus ordinairement en masses compactes et volumineuses.

Le graphite est une substance noire ou gris d'acier, présentant un éclat faiblement métallique; sa dureté est comprise entre 1 et 2, c'est donc une matière très tendre; il est gras au toucher, et laisse sur les doigts comme sur le papier une trace grise, noire et brillante. Il brûle difficilement à l'air et ne condense pas les gaz comme le fait le carbone amorphe; enfin il est bon conducteur de l'électricité.

La majeure partie du graphite employé dans l'industrie vient de Sibérie, d'Allemagne ou d'Angleterre; on s'en sert pour faire des crayons, pour recouvrir les moules destinés à être revêtus de métal par voie galvanoplastique; seul, ou mélangé avec de la graisse, on l'emploie pour adoucir le frottement de certaines pièces de machines : essieux, tourillons, engrenages, etc.; il sert enfin à enduire certains objets de fer ou de tôle, des tuyaux de poêle, par exemple, afin de les préserver de la rouille.

DIAMANT.

145. — Le *diamant* est du carbone parfaitement pur et cristallisé, que l'on rencontre dans des terrains d'alluvion provenant de la désagrégation de roches anciennes. Les principaux gisements de diamant sont dans l'Inde (Bengale, Golconde, etc.), dans l'île de Bornéo, au Brésil, et au Cap. C'est une substance très rare, il en arrive annuellement en Europe 5 à 7 kilogr. dont la taille n'utilise qu'une faible partie.

146. Couleur. — Le diamant est le plus souvent incolore, et c'est l'espèce la plus estimée, mais on en rencontre de jaune, de rouge, de vert et quelquefois de noir; ce dernier ou *carbonado* se présente sous la forme de morceaux compacts assez volumineux, mais non transparents.

147. Dureté. — C'est le plus dur de tous les corps, aussi on en a fait le n° 10 de l'échelle de dureté (**15**); il n'est rayé par aucune autre substance, et n'est entamé que par sa propre poussière, aussi a-t-on recours à cette dernière quand il s'agit de tailler le diamant.

148. Cristallisation. — Il cristallise dans le système cubique, quelquefois en octaèdres ou en cubes, le plus ordinairement en octaèdres

modifiés de manière à présenter 24 ou 48 faces; on le rencontre fréquemment aussi en dodécaèdres rhomboïdaux.

Les cristaux offrent souvent des arêtes et des faces courbes; ils possèdent un clivage facile, parallèlement aux faces de l'octaèdre régulier.

149. Action de la chaleur. — Le diamant est mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité; brusquement chauffé, par exemple au foyer d'une lentille qui concentre les rayons solaires, il décrépite et se brise en fragments. Despretz l'ayant soumis à la haute température d'un arc électrique fourni par une pile très énergique, l'a vu se boursoufler et perdre sa transparence; au bout de vingt minutes, il s'était changé en une matière gris noirâtre, tachant le papier et conduisant l'électricité, c'est-à-dire en graphite.

Fortement chauffé dans l'oxygène ou dans l'air, le diamant brûle comme les autres variétés de carbone, en laissant un très faible résidu de matières étrangères.

150. Taille du diamant. — Le diamant est très réfringent, et quand il est convenablement taillé il produit, grâce à des réflexions intérieures, les jeux de lumière qu'on appelle ses *feux* et auxquels il doit sa valeur comme bijou.

Pour tailler un diamant brut, on commence par le *dégrossir* en profitant de ce qu'il peut être clivé (**17**) assez facilement, suivant des directions parallèles aux faces de l'octaèdre; on le ramène ainsi à une forme régulière, tout en recueillant avec soin les morceaux détachés, qui seront taillés à leur tour ou pulvérisés. Quand le diamant est dégrossi, on le *taille* et on le *polit*, opérations qui se font avec de *l'égrisée;* on appelle de ce nom la poudre de diamant obtenue en pulvérisant dans un mortier d'acier les éclats de clivage qui ne peuvent être utilisés autrement, et les diamants noirs ou *carbonados*.

On recouvre d'égrisée mélangée d'huile une meule d'acier horizontale qui se meut avec une vitesse d'environ 2000 tours à la minute, et contre laquelle on appuie fortement le diamant à tailler maintenu dans une coquille de cuivre où il est enchâssé avec de l'étain; la partie pressée contre la meule s'use peu à peu, et finit par se changer en une face brillante et polie.

On taille les diamants de façon telle qu'ils produisent le plus d'effet possible quand on les expose à la lumière; ceux qu'on destine à faire des bijoux sont façonnés principalement en *roses* ou en *brillants*.

Dans la rose (*fig.* 36), le dessous *ab* est plat et le dessus *ced* s'élève en un dôme taillé à facettes; selon la grosseur du diamant, ce dôme porte 24 facettes (*rose de Hollande*), 18 (*rose demi-Hollande*), 12 (*rose de Brabant*), ou seulement 6 facettes.

Le *brillant* se compose de deux parties; l'inférieure *abc*, ou *pavillon* (*fig.* 37), est taillée en pointe, elle porte 32 facettes triangulaires ou rhom-

boïdales, et se termine par une facette *c* appelée *culasse ;* la partie supérieure ou *couronne* porte également 32 facettes, elle se termine par une large face supérieure octogonale, *la table*, *ed.*

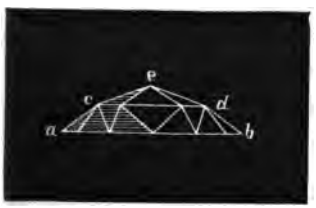


Fig. 36. — Diamant taillé en rose (rose de Hollande).

Fig. 37. — Diamant taillé en brillant.

151. Prix du diamant. — Le diamant bien transparent, incolore et travaillé, vaut de 36 à 50 francs le *carat* [1], et quand son poids dépasse un carat, son prix est proportionnel au carré du nombre de carats qu'il pèse ; ainsi un diamant de 2 carats vaut 4 fois plus qu'un de 1 carat. Cette règle n'est du reste applicable qu'aux petits diamants, et le prix d'une pierre un peu volumineuse dépend de sa beauté, des frais que sa taille a coûtés, et d'une foule d'autres conditions.

Les plus beaux diamants taillés connus sont :

Le *Régent*, qui appartient à la France, et qui pèse 137 carats ; il en pesait 410 avant la taille ; on estime qu'il vaut 6 millions.

Le *Kohi-Noor* (montagne de lumière), qui pèse 104 carats ; il est connu dans l'Inde depuis la plus haute antiquité, et appartient actuellement à l'Angleterre.

L'*Étoile du sud*, qui pèse 125 carats et en pesait 255 avant la taille.

Le *Florentin*, qui appartient à l'Autriche, et qui a la forme d'une double rose ; il pèse 133 carats.

152. Usages. — Outre son emploi en bijouterie, le diamant sert, à cause de son extrême dureté, à faire des outils pour couper le verre, des pointes de burins pour la gravure sur pierres fines, des pivots pour certaines pièces d'horlogerie ; malheureusement sa rareté et son prix très élevé en limitent forcément l'emploi.

1. Le Carat est l'unité de poids adoptée pour la vente du diamant brut ou taillé ; il vaut 212 milligrammes. Le mot *Carat* ou *Karat* vient du nom des graines d'un arbre d'Afrique qui, sèches, ont toujours à peu près le même poids et dont les naturels de ce pays se sont servis de temps immémorial pour peser l'or. Ces graines ont été ensuite transportées dans l'Inde, où elles ont été employées dans les premiers temps à peser les diamants et les pierres précieuses.

153. — Sous ses trois variétés le carbone est capable de se combiner à l'oxygène; il peut aussi s'unir directement avec quelques autres métalloïdes et quelques métaux; il se combine indirectement à l'hydrogène,et forme avec lui un nombre très considérable de composés [*carbures d'hydrogène* (**342**)]. Le carbone, l'hydrogène et l'oxygène, seuls ou associés à l'azote, donnent naissance à une multitude innombrable de combinaisons qu'on réunit en général sous le nom de *composés organiques* (**594** à **600**).

VII. — SILICIUM — Si.

Équivalent en poids = 14. Équivalent en volume = 1.

154. — Le *silicium* ne se rencontre pas à l'état de liberté dans la nature; on peut l'obtenir (**280, 484**) sous deux formes comparables à celles du carbone.

155. Silicium amorphe. — C'est une poudre brune qui conduit mal la chaleur et l'électricité; elle fond au rouge vif en donnant des globules qui, une fois refroidis, présentent une cassure cristalline. Le silicium est insoluble dans l'eau; il s'oxyde quand on le chauffe fortement au contact de l'oxygène ou de l'air. Il se combine directement à certains métalloïdes tels que le chlore, et à quelques métaux; on peut l'unir indirectement à d'autres corps, à l'hydrogène par exemple.

156. Silicium cristallisé. — Cette matière est à la précédente ce que le diamant est au carbone amorphe. Le silicium cristallisé se présente sous la forme d'octaèdres réguliers souvent assemblés en chapelets; il est gris d'acier et non transparent; les cristaux possèdent l'éclat métallique, leur densité est 2,5 environ.

De même que le carbone amorphe perd de la chaleur en devenant diamant, de même le silicium amorphe en abandonne quand il cristallise; on a pour un équivalent, ou 14 grammes :

Si *amorphe* = Si *cristallisé* + 4 calories.

Le silicium cristallisé fond vers 1200°; il est bien moins dur que le diamant.

Il se combine avec l'oxygène et les autres corps, moins aisément que ne le fait le silicium amorphe; il y a, comme on le voit, de grandes analogies entre les propriétés du silicium et celles du carbone.

De même que le carbone amorphe se dissout dans la fonte de fer qui, par refroidissement, abandonne des paillettes de graphite (**136**), de même le silicium amorphe est soluble dans certains métaux en fusion tels que le zinc et l'aluminium; ceux-ci en se refroidissant l'abandonnent sous la forme de silicium cristallisé.

CHAPITRE III.

DES CORPS COMPOSÉS EN GÉNÉRAL — LEUR NOMENCLATURE — LOIS NUMÉRIQUES DES COMBINAISONS.

157. — Nous avons vu plus haut (§ 6) quels sont les caractères de toute combinaison ou de tout corps composé; deux lois générales président à leur formation :

§ 13. — LOIS DES POIDS ET DES PROPORTIONS DÉFINIES.

I. — LOI DES POIDS.

158. Loi des poids ou loi de Lavoisier. — *Le poids d'un corps composé est toujours égal à la somme des poids des corps composants.*

Cette loi a été découverte par Lavoisier en introduisant dans les recherches chimiques l'usage de la balance; il a pu constater que, quels que soient les échanges de mouvement qui aient lieu entre la matière pesante et la matière éthérée, quelles que soient les modifications que l'on constate, il n'y a jamais ni création ni destruction de matière pesante; les substances qu'on met en présence conservent leur poids, qui demeure invariable.

II. — LOI DES PROPORTIONS DÉFINIES.

159. Loi des proportions définies. — Lorsque deux éléments s'unissent pour former un composé défini, la combinaison n'a lieu qu'entre des quantités bien déterminées de matière, et ce composé renferme des proportions des deux corps constituants qui sont entre elles dans un rapport invariable.

Chauffons par exemple un mélange de 6 grammes et demi de plomb avec 1 de soufre, nous obtenons un composé pesant $7^{gr},5$, tandis que le plomb et le soufre ont entièrement disparu.

Avec nos $6^{gr},5$ de plomb mettons au contraire 2 grammes de soufre et chauffons comme précédemment, l'expérience nous montre que la moitié du soufre se dégage à l'état de vapeur, et que le composé restant contient 6,5 de plomb et 1 de soufre.

Enfin, si l'on met davantage de plomb, 10 grammes par exemple pour un de soufre, la combinaison aura lieu encore, mais une partie du mé-

tal, 3gr,5, demeurera inaltérée; en un mot les quantités de soufre et de plomb qui se combinent entre elles pour donner un composé déterminé, sont dans un rapport bien défini et invariable, celui de 1 à 6,5, et il est impossible de le changer de quelque manière que l'on s'y prenne.

Cette règle n'est pas particulière au plomb et au soufre, elle est absolument générale et s'applique à toutes les combinaisons ; elle se traduit par l'énoncé suivant, connu sous le nom de *loi des proportions définies :*

Les proportions de deux ou de plusieurs corps qui s'unissent pour former un composé déterminé, sont entre elles dans un rapport bien défini et invariable.

§ 14. — COMPOSÉS BINAIRES, LEUR NOMENCLATURE. LOI DES PROPORTIONS MULTIPLES.

160. — Les plus simples de toutes les combinaisons sont celles qui résultent de l'union de deux éléments; on les nomme *combinaisons binaires* ou *composés binaires*. Pour en faire la nomenclature nous considérerons successivement plusieurs cas.

I. — COMBINAISONS DE DEUX MÉTAUX ENTRE EUX.

161. Alliages. — On les appelle *alliages*, et, si le mercure est l'un des métaux constituants, ils portent le nom d'*amalgames*.

II. — COMBINAISONS DES MÉTAUX AVEC L'OXYGÈNE.

162. Oxydes. — Les métaux s'unissent tous plus ou moins facilement avec l'oxygène et donnent avec lui des composés qu'on appelle *oxydes métalliques* ou *bases* (**66**).

163. Nomenclature des oxydes. — Leur nom se forme en mettant simplement le mot *oxyde* devant celui du métal; ainsi on dira : *oxyde* de *fer* (composé d'oxygène et de fer); *oxyde* de *cuivre* (combinaison d'oxygène et de cuivre), etc...; toutefois quelques oxydes, connus depuis très longtemps, ont des noms vulgaires consacrés par l'usage et sous lesquels ils sont le plus souvent désignés; tels sont :

L'oxyde	de potassium,	ou	*potasse.*
—	de sodium,	ou	*soude.*
—	de calcium,	ou	*chaux.*
—	d'aluminium,	ou	*alumine.*
—	de plomb,	ou	*massicot*, *litharge.*
—	de fer,	ou	*rouille.*

LOI DES PROPORTIONS MULTIPLES.

164. Loi des proportions multiples. — Les oxydes, comme tous les corps composés, obéissent à *la loi des proportions définies* (**159**), mais l'expérience prouve qu'un même métal peut donner avec l'oxygène,

plusieurs composés bien distincts, caractérisés par des propriétés toutes différentes. Il existe pour chacun d'eux un rapport particulier et invariable entre les poids du métal et d'oxygène qui entrent dans sa composition, mais la valeur de ce rapport change quand on passe d'un composé à un autre; ainsi, par exemple, le manganèse forme avec l'oxygène cinq oxydes qui contiennent :

Le premier.	28	grammes de	manganèse et	8	d'oxygène.
Le deuxième	28	—	—	12	—
Le troisième	28	—	—	16	—
Le quatrième. . . .	28	-	—	24	—
Le cinquième. . . .	28	—	—	28	—

les rapports $\frac{28}{8}$, $\frac{28}{12}$, $\frac{28}{16}$, $\frac{28}{24}$, $\frac{28}{28}$, caractérisent chacun de ces composés, conformément à la *loi des proportions définies.*

Si nous comparons maintenant entre eux les poids 8, 12, 16, 24, 28 d'oxygène qui se combinent au même poids 28 de manganèse pour former ces cinq corps différents, nous voyons que :

$$8 = 8 \times 1$$
$$12 = 8 \times \frac{3}{2}$$
$$16 = 8 \times 2$$
$$24 = 8 \times 3$$
$$28 = 8 \times \frac{7}{2}$$

c'est-à-dire que ces poids sont entre eux dans des rapports simples, exprimés par les nombres 1, $\frac{3}{2}$, 2, 3, $\frac{7}{2}$.

Au lieu du manganèse, considérons le plomb; ce métal, en se combinant avec l'oxygène, donne trois composés qui renferment :

Le premier.	104	grammes de	plomb et	8	d'oxygène.
Le deuxième.	104	—	—	12	—
Le troisième	104	—	—	16	—

On voit qu'ici encore les poids d'oxygène qui s'unissent au même poids, 104, de plomb pour former ces trois corps différents, sont entre eux dans des rapports simples exprimés par les nombres 1, $\frac{3}{2}$ et 2.

En poursuivant la comparaison sur d'autres exemples, nous verrions que :

1° Les quantités d'oxygène et d'un métal qui se combinent pour former *un* composé *déterminé* sont entre elles, dans un rapport invariable, c'est-à-dire qu'elles obéissent à *la loi des proportions définies.*

2° Les quantités d'oxygène qui se combinent à *un même poids* d'un

métal pour former *des* composés *différents*, sont entre elles dans des rapports simples, tels que ceux de 1 à 1, de 1 à 2, de 1 à 3, de 2 à 3, de 7 à 2, etc.

165. — Ce dernier fait est général, et ne se rapporte pas seulement à l'oxygène et aux métaux; il s'applique à toutes les combinaisons, et constitue la *loi des proportions multiples* que l'on peut énoncer comme il suit :

Quand un corps (simple ou composé) *s'unit en plusieurs proportions avec un même poids d'un autre corps* (simple ou composé) *pour former des combinaisons distinctes, les poids différents du premier corps sont entre eux dans des rapports simples, exprimés par les nombres* 1, 2, 3, $\frac{3}{2}$, *etc....*

166. Complément de la nomenclature des oxydes. — Puisque l'oxygène peut se combiner avec un même métal en plusieurs proportions différentes, il ne suffit pas d'appeler *oxydes* les composés formés, car on les confondrait l'un avec l'autre. On les distingue par des préfixes ajoutés au mot oxyde; on nomme *proto-oxyde* ou *protoxyde* (une fois oxyde) celui qui contient le moins d'oxygène; *bi-oxyde* celui qui en contient 2 fois plus que le protoxyde; *tri-oxyde* celui qui en renferme 3 fois davantage. On appelle *sesqui-oxyde* celui qui contient une fois et demie plus d'oxygène que le protoxyde; *per-oxyde* celui de tous les oxydes qui est le plus riche en oxygène.

III.— COMBINAISONS DES MÉTALLOIDES AVEC L'OXYGÈNE.

167. Acides. — Tous les métalloïdes s'unissent avec plus ou moins de facilité à l'oxygène, et les composés ainsi formés portent le nom générique d'*acides*, parce que le plus grand nombre d'entre eux possèdent une saveur aigre et piquante qui rappelle celle du vinaigre (acetum), et que l'on appelle précisément *saveur acide*. Les acides sont corrosifs, et le plus souvent de violents poisons; ils sont presque tous solubles dans l'eau, et dans ce cas, ils possèdent la propriété de faire virer instantanément au *rouge clair* la teinture *bleue* de tournesol.

168. Nomenclature des acides. — Pour nommer un acide, on prend le nom du métalloïde qui se combine à l'oxygène, on le fait précéder du mot *acide*, et on lui ajoute la terminaison *ique*. Ainsi, une combinaison de phosphore et d'oxygène s'appellera *acide* phosphor-*ique*.

169. — Si le métalloïde et l'oxygène donnent deux acides différents formés conformément à la loi des proportions multiples, le nom de celui qui renferme le plus d'oxygène prend la terminaison *ique*, que l'on remplace dans le moins oxygéné par la désinence *eux*. Ex. :

Acide phosphor-*ique* renferme 31 de phosphore et 40 d'oxygène.
Acide phosphor-*eux* — 31 — 24 —

170. — Si le métalloïde et l'oxygène donnent 3 acides différents, le moins oxygéné prend la terminaison *eux*, celui qui vient ensuite la terminaison *ique*, et le plus oxygéné cette même désinence *ique*, mais en mettant le préfixe *per* ou *hyper* devant le nom du métalloïde. Ex. :

Acide	chlor-*eux*	renferme	35,5	de chlore et	24	d'oxygène.
Acide	chlor-*ique*	—	35,5	—	40	—
Acide	*per*-chlor-*ique*	—	35,5	—	56	—

171. — Enfin, si le métalloïde et l'oxygène forment plus de 3 acides, on se sert encore des terminaisons *ique* et *eux*, et avec les préfixes *hyper* (au dessus), *hypo* (au-dessous) convenablement placés, on arrive à distinguer les divers composés. Ex. :

Acide	*hypo*-chlor-*eux*	renferme	35,5	de chlore et	8	d'oxygène.
Acide	chlor-*eux*	—	35,5	—	24	—
Acide	*hypo*-chlor-*ique*	—	35,5	—	32	—
Acide	chlor-*ique*	—	35,5	—	40	—
Acide	*hyper*-chlor-*ique*	—	35,5	—	56	—

Dans les cas très exceptionnels où ces règles ne suffisent pas, on a recours à une nomenclature spéciale.

172. — Quelquefois le nom du métalloïde est légèrement modifié; c'est ainsi qu'on dit : acide sulfur-*ique*, acide sulfur-*eux*, et non pas acide soufr-*ique*, acide soufr-*eux*, les premiers dérivant du mot *sulphur* ou *sulfur* qui signifie soufre en latin.

IV. — COMBINAISONS FORMÉES PAR L'UNION DE DEUX CORPS SIMPLES QUELCONQUES.

173. — Nous venons d'examiner les combinaisons formées par deux métaux, et celles que donne l'oxygène, soit avec un métal, soit avec un métalloïde; mais il en est bien d'autres, et deux corps simples quelconques peuvent s'unir entre eux pour former des composés binaires; le nom de ces derniers se forme d'une manière très simple.

174. — S'il s'agit d'un métalloïde et d'un métal, on met le nom du métalloïde le premier, en lui ajoutant la terminaison *ure;* ainsi un composé de chlore et de fer se nommera : chlor-*ure* de fer, une combinaison d'azote et de magnésium s'appellera : azot-*ure* de magnésium.

Quelques modifications ont lieu par euphonie; c'est ainsi que l'on dit sulf-*ure* au lieu de sulfur-*ure;* phosph-*ure* au lieu de phosphor-*ure;* carb-*ure* au lieu de carbon-*ure*.

175. — S'agit-il de deux métalloïdes entre eux, on opère de même en donnant la terminaison *ure* à l'un des deux, pour lequel on choisit celui qui se porterait au pôle positif, si l'on décomposait par un courant électrique le corps binaire considéré; cette règle s'applique, du reste, aux composés d'un métalloïde et d'un métal, le premier étant toujours

celui qui se dégage au pôle positif. Ainsi un composé de soufre et de carbone s'appellera sulf-*ure* de carbone; une combinaison de brome et d'azote, brom-*ure* d'azote.

176. — Lorsqu'un corps, le soufre par exemple, s'unit en diverses proportions à une quantité constante d'un autre corps, tel que le fer, conformément à la *loi des proportions multiples* (**165**), on a plusieurs composés binaires formés des deux mêmes éléments; ici ce sera plusieurs *sulfures de fer*. On les nommera tout comme on a fait pour les oxydes, en tenant compte des quantités respectives de soufre combinées au même poids de fer; ainsi l'on aura:

1er composé,	renfermant	28	de fer	et	16	de soufre	=	*proto*-sulf-*ure* de fer.
2e —	—	28	—		24	—	=	*sesqui*-sulf-*ure* de fer.
3e —	—	28	—		32	—	=	*bi*-sulf-*ure* de fer.

et ainsi dans tous les cas analogues.

177. — Il y a cependant quelques exceptions à ces règles. 1° Certains noms consacrés par un ancien usage sont donnés à quelques corps de préférence à ceux que l'on forme en suivant les lois de la nomenclature. Ainsi l'*azoture d'hydrogène* s'appelle *ammoniaque;* l'*azoture de carbone* s'appelle *cyanogène;* les *carbures de fer* sont désignés par les noms de *fonte* et d'*acier*.

2° Beaucoup des composés binaires formés par l'union d'un métalloïde et de l'hydrogène ont des propriétés acides très marquées; on les désigne en mettant le mot *acide* devant le nom du métalloïde, et ajoutant à ce dernier la terminaison *hydrique*. C'est ainsi que l'on dit: *acide* chlor-*hydrique*, *acide* brom-*hydrique*, *acide* iod-*hydrique*, au lieu de *chlorure* d'hydrogène, brom-*ure* d'hydrogène, iod-*ure* d'hydrogène; de même on dit *acide* sulf-*hydrique* en place de sul-*fure* d'hydrogène.

§ 15. — LOIS DE GAY-LUSSAC.

178. Lois de Gay-Lussac. — La *loi des proportions définies* (**159**) nous a appris que lorsque deux éléments s'unissent pour faire un composé déterminé, les poids de ces éléments sont entre eux dans un rapport invariable. En général, ce rapport n'est pas simple; ainsi les poids de chlore et d'hydrogène qui se combinent pour faire de l'acide chlorhydrique sont toujours entre eux comme 35,5 est à 1, mais le rapport $\frac{35,5}{1}$ n'est pas un rapport simple.

Si au lieu de considérer les poids des corps, on envisage les volumes qu'ils occupent quand ils sont réduits à l'état de gaz ou de vapeurs, on arrive à des lois très simples découvertes par Gay-Lussac, et qui sont les suivantes:

179. 1re Loi. — *Les volumes de deux gaz ou de deux vapeurs qui se combinent pour faire un certain composé, sont entre eux dans des rapports simples.* (Les volumes que l'on veut comparer entre eux doivent bien entendu être mesurés sous la même pression et à la même température.) Exemples :

1 *vol.* de chlore et 1 *vol.* d'hydrogène se combinent pour faire de l'acide chlorhydrique; ces volumes sont dans le rapport de 1 à 1.

1 *vol.* de vapeur de soufre et 2 *vol.* d'hydrogène se combinent pour faire de l'acide sulfhydrique; ces volumes sont entre eux comme 1 et 2.

1 *vol.* d'azote et 3 *vol.* d'hydrogène se combinent pour faire du gaz ammoniac; ces volumes sont entre eux dans le même rapport que 1 et 3.

180. 2e Loi. — *Le volume occupé par un gaz composé, ou par la vapeur d'un corps composé, est toujours dans un rapport simple avec la somme des volumes des gaz ou des vapeurs qui le constituent.* (Les volumes à comparer étant toujours mesurés à la même température et sous la même pression.) Exemples :

1 *vol.* de chlore et 1 *vol.* d'hydrogène donnent 2 *vol.* d'acide chlorhydrique.

1 *vol.* de vapeur de soufre et 1 *vol.* d'hydrogène donnent 2 *vol.* d'acide sulfhydrique.

1 *vol.* d'azote et 3 *vol.* d'hydrogène donnent 2 *vol.* de gaz ammoniac.

Presque toutes les combinaisons connues rentrent dans l'un de ces trois cas. On peut donc énoncer la deuxième loi de Gay-Lussac de la manière suivante :

Quand deux corps se combinent à volumes égaux, le volume du composé est la somme des volumes des composants.

Quand 1 vol. *d'un corps se combine à* 2 vol. *d'un autre corps, il y a toujours contraction de* 1/3; *le volume du composé est les* 2/3 *de la somme des volumes des composants.*

Quand 1 vol. *d'un corps se combine à* 3 vol. *d'un autre corps, il y a toujours contraction de* 1/2; *le volume du composé est la moitié de la somme des volumes des composants.*

CONSÉQUENCES DES LOIS DE GAY-LUSSAC.

181. 1° Calcul de la densité de vapeur d'un corps composé. — On déduit aisément des lois de Gay-Lussac une relation très simple entre la densité d'un gaz ou d'une vapeur composés, et les densités des éléments, pris dans les mêmes conditions de température et de pression.

Soient en effet D,D′, les densités de deux gaz ou vapeurs A et B; Δ la densité d'un gaz ou d'une vapeur C qui résulte de leur combinaison; *d*, le poids du litre d'air. Nous avons à considérer les trois cas indiqués par la deuxième loi de Gay-Lussac.

1er *Cas :* — 1 litre de A et 1 litre de B donnent 2 litres de C; or :

1 litre de A pèse $d\mathrm{D}$,
1 litre de B pèse $d\mathrm{D}'$
1 litre de C pèse $d\Delta$,

on a donc :

$$d\mathrm{D} + d\mathrm{D}' = 2d\Delta \qquad \text{ou} \qquad \Delta = \frac{\mathrm{D} + \mathrm{D}'}{2}$$

La densité du composé est la moyenne des densités des composants.

2e *Cas :* — 1 litre de A et 2 litres de B donnent 2 litres de C; on donc :

$$d\mathrm{D} + 2d\mathrm{D}' = 2d\Delta$$

ou

$$\mathrm{D} + 2\mathrm{D}' = 2\Delta \qquad \Delta = \frac{\mathrm{D}}{2} + \mathrm{D}'$$

3e *Cas :* — 1 litre de A et 3 litres de B donnent 2 litres de C; on a donc :

$$d\mathrm{D} + 3d\mathrm{D}' = 2d\Delta$$

ou

$$\mathrm{D} + 3\mathrm{D}' = 2\Delta \qquad \Delta = \frac{\mathrm{D} + 3\mathrm{D}'}{2}$$

On voit qu'il sera toujours très facile de calculer la densité de vapeur d'un composé, connaissant celles des éléments qui le constituent, si l'on sait en outre quel est celui des trois cas que nous venons de considérer auquel se rapporte le composé examiné.

Exemple : 1 litre de vapeur de soufre et 2 d'hydrogène forment en se combinant 2 litres d'acide sulfhydrique; c'est notre 2e cas. Or la densité de l'hydrogène est 0,0692, celle de la vapeur de soufre est 2,22, la densité Δ de l'acide sulfhydrique sera donc :

$$\Delta = \frac{2{,}22}{2} + 0{,}0692 = 1{,}179.$$

182. 2° **Calcul de la composition en volumes d'un corps composé.** — Les lois de Gay-Lussac permettent encore de trouver la composition en volume des corps dont on connaît la composition en poids, à la condition de connaître aussi les densités de vapeur du composé et de ses composants. En voici un exemple :

Considérons le gaz ammoniac qui, sur 100 parties en poids, en contient 82,35 d'azote et 17,65 d'hydrogène; on sait que sa densité est 0,591, celle de l'hydrogène 0,0692, et celle de l'azote 0,971. Appelons x le volume d'hydrogène qui s'unit à 1 *vol.* d'azote pour faire du gaz ammoniac, le poids de x litres d'hydrogène sera $0{,}0692 \times 1^{gr},3 \times x$;

d'autre part, 1 litre d'azote pèse $0,971 \times 1,3$, et comme le rapport des poids d'hydrogène et d'azote est indiqué par la composition en centièmes, on a :

$$\frac{x \times 0,0692 \times 1,3}{0,971 \times 1,3} = \frac{17,65}{82,35}$$

d'où :

$$x = \frac{17,65}{82,35} \times \frac{0,971}{0,0692} = 3 \text{ sensiblement}$$

Donc 3 volumes d'hydrogène se combinent à 1 vol. d'azote pour former du gaz ammoniac; reste à savoir combien ils en font de volumes.

Or, soit y le nombre de volumes de gaz ammoniac formé, on a, en écrivant que 3 litres d'hydrogène + 1 d'azote pèsent autant que y litres d'ammoniac :

$$3 \times 0,0692 \times 1,3 + 0,971 \times 1,3 = y \times 0,591 \times 1,3$$

ou

$$3 \times 0,0692 + 0,971 = y \times 0,591$$

d'où :

$$y = 2$$

Ainsi 3 volumes d'hydrogène et 1 d'azote s'unissent pour en former 2 de gaz ammoniac.

Le calcul serait aussi simple dans tout autre cas analogue, et il se ferait d'une manière toute semblable.

§ 16. — COMPOSÉS TERNAIRES : LEUR NOMENCLATURE.

On appelle *composés ternaires* ceux qui renferment trois corps simples; on en distingue plusieurs groupes.

I. — COMPOSÉS TERNAIRES OXYGÉNÉS.

182 *bis*. Sels. — Certains composés ternaires contiennent de l'oxygène, un métalloïde et un métal, et peuvent être produits par la combinaison d'un acide avec un oxyde; on leur donne le nom générique de *sels;* l'oxyde s'appelle la *base* du sel et en détermine l'*espèce*, l'acide en détermine le *genre*.

183. Nomenclature des sels. — Le nom d'un sel se forme très aisément avec ceux de l'acide et de l'oxyde qui le constituent; on énonce d'abord l'acide, puis l'oxyde, mais dans le nom du premier on change la terminaison *ique* en *ate*, la terminaison *eux* en *ite*. Exemple :

Acide carbon-*ique* et protoxyde de plomb, donnent : carbon-*ate* de protoxyde de plomb.

Acide azot-*eux* et sesquioxyde de fer, donnent : azot-*ite* de sesquioxyde de fer.

Quelquefois, par euphonie, on abrège un peu le nom de l'acide, on dira par exemple :

sulf-*ate* au lieu de		sulfur-*ate*,
sulf-*ite*	—	sulfur-*ite*,
phosph-*ate*	—	phosphor-*ate*,
arsén-*ite*	—	arséni-*ite*.

Enfin, quand l'oxyde qui entre dans la composition du sel est un *protoxyde*, on supprime le mot oxyde pour abréger le discours; on dira donc:

sulfate de plomb au lieu de		sulfate de protoxyde de plomb,
sulfate d'argent	—	sulfate de protoxyde d'argent,

mais on dira :

sulfate de	*bi*-oxyde de mercure,
sulfate de	*sesqui*-oxyde de fer.

184. Sels acides. — Il arrive fréquemment qu'un oxyde et une base se combinent en plusieurs proportions, conformément à la loi des proportions multiples; dans ce cas, on nomme l'un des composés comme il vient d'être dit, en le choisissant d'une manière convenable que nous indiquerons plus loin (**517**, **518**), et on lui donne l'épithète de *neutre*, puis on forme, au moyen des préfixes *bi*, *sesqui*, *tri*, etc., les noms des sels qui contiennent plus d'acide que celui-là, et qu'on appelle d'une manière générale, *sels acides*. Ainsi, l'acide carbonique et le protoxyde de sodium ou soude donnent trois composés qui renferment :

le 1er	22	d'acide carbonique	et	31	de	soude,
le 2e.	33	—	—	31	—	
le 3e.	44	—	—	31	—	

On les nommera :

le 1er.	carbonate *neutre* de soude,
le 2e.	*sesqui*-carbonate de soude,
le 3e.	*bi*-carbonate de soude.

185. Sels basiques. — S'il existe des sels contenant une plus forte proportion d'oxyde que le sel neutre n'en renferme, on les appelle *sels basiques* par opposition au nom de *sels acides* qu'on donne à ceux qui précèdent, et on forme leur nom en indiquant combien de fois ils renferment plus d'oxyde que le sel neutre. Ainsi l'acide azotique et le protoxyde de mercure forment trois sels qui contiennent :

le 1er.	54	d'acide azotique	et	108	d'oxyde de	mercure,
le 2e.	54	—	—	216	—	—
le 3e.	54	—	—	324	—	—

On les nomme :

le 1er	azotate *neutre*	de protoxyde de mercure,
le 2e	azotate *bibasique*	de protoxyde de mercure,
le 3e	azotate *tribasique*	de protoxyde de mercure.

II. — COMPOSÉS TERNAIRES NON OXYGÉNÉS.

186. — 1° D'autres composés ternaires contiennent un métalloïde et deux métaux; leur nom se forme en ajoutant au métalloïde la terminaison *ure*, puis intercalant l'épithète *double*, et exprimant enfin les noms des deux métaux. Ainsi le chlorure de fer et le chlorure de potassium peuvent se combiner pour faire un corps ternaire renfermant du chlore, du fer et du potassium, on l'appellera *chlorure double* de potassium et de fer.

L'on désignera de la même façon tous les composés analogues.

187. — 2° Il existe enfin des composés ternaires formés de trois éléments quelconques, par exemple, carbone, hydrogène, oxygène; leur nombre est très considérable, leurs propriétés très diverses, leur nomenclature très irrégulière; nous apprendrons plus tard à les désigner.

§ 17. — LOIS DES ÉQUIVALENTS.

I. — NOMBRES PROPORTIONNELS, ET ÉQUIVALENTS EN POIDS.

188. Nombres proportionnels. — Considérons des corps A, B, C, D, etc...., capables de se combiner ensemble, et soient *b*, *c*, *d*, etc., les poids de ces diverses substances qui s'unissent à une quantité déterminée *a* de l'une d'entre elles, A par exemple, pour former des composés définis. L'expérience prouve que si au lieu de s'unir avec A, les corps B, C, D, etc., se combinent entre eux, ils le font en quantités qui sont proportionnelles à *b*, *c*, *d*, etc., ou à des multiples de ces nombres; ainsi les poids de B et de C qui entreront dans une combinaison de ces deux éléments seront entre eux, soit comme *b* et *c*, soit comme *mb* et *nc* (*m* et *n* étant des nombres entiers simples).

Les nombres *a*, *b*, *c*, *d*, etc., s'appellent pour cette raison *nombres proportionnels* des corps A, B, C, D, etc...

On voit qu'il y a une infinité de systèmes de nombres proportionnels, puisqu'on peut choisir arbitrairement celui *a* auquel on rapporte tous les autres qui se trouvent alors déterminés.

189. Équivalents. — Parmi tous ces systèmes, il en est un dans lequel on prend l'hydrogène comme terme de comparaison, en faisant son nombre proportionnel *a* égal à l'unité; ceux de tous les autres

corps sont alors déterminés, et on les désigne sous le nom d'*équivalents* de ces corps.

La détermination des nombres qui constituent le système d'*équivalents* peut s'effectuer à l'aide des considérations suivantes :

190. Équivalents des métaux. — L'eau est formée d'hydrogène et d'oxygène, et si nous recherchons quel est le poids de ce liquide qui contient 1 gramme d'hydrogène, nous trouvons que c'est 9 grammes, que par conséquent 9 grammes d'eau renferment 1 gramme d'hydrogène et 8 d'oxygène. Or, à l'aide de procédés particuliers que nous examinerons plus tard, on peut décomposer l'eau, avec différents métaux et mettre son hydrogène en liberté pendant que son oxygène reste uni au métal; si, une fois ces opérations faites, nous dressons un tableau contenant les poids des divers métaux qui, dans des circonstances convenables, sont susceptibles de mettre en liberté 1 gramme d'hydrogène, nous trouvons : 23 gr. de sodium, 39 de potassium, 33 de zinc, 12 de magnésium, etc. Ces quantités 23, 39, 33, 12, etc..., des différents métaux s'équivalent quand il s'agit de décomposer l'eau, puisqu'elles dégagent le même poids, 1 gr. d'hydrogène; de plus toutes se combinent avec les 8 grammes d'oxygène primitivement unis au gramme d'hydrogène qui vient d'être mis en liberté, pour former des oxydes doués de propriétés analogues, elles sont donc aussi, vis-à-vis ces 8 gr. d'oxygène, équivalentes entre elles et à 1 gr. d'hydrogène.

On appelle *équivalents des métaux* les poids de ces corps qui sont capables de mettre en liberté 1 gramme d'hydrogène en décomposant 9 grammes d'eau, et par suite de se combiner à 8 grammes d'oxygène pour former des oxydes analogues.

191. Équivalents des métalloïdes. — Considérons maintenant le poids équivalent 39 du potassium, et au lieu de combiner ce corps à l'oxygène pour constituer un oxyde, unissons-le à d'autres métalloïdes. Avec 35gr,5 de chlore il donnera du chlorure de potassium, avec 16 de soufre il formera du sulfure de potassium, avec 127 d'iode on aura de l'iodure de potassium, etc.

Or, si nous remplaçons les 39 gr. de potassium par 23 de sodium, ou 33 de zinc, ou 12 de magnésium, etc., nous trouvons que les quantités de chlore, de soufre, d'iode, etc., qui s'unissent aux équivalents de ces métaux pour former des composés analogues aux chlorure, sulfure, iodure, etc., de potassium, sont précisément les mêmes poids, 35,5; 16; 127; etc. Ceux-ci s'équivalent donc non seulement devant 39 gr. de potassium, mais aussi devant 23 de sodium, 33 de zinc, 12 de magnésium, etc., pour former des combinaisons analogues. L'expérience montre de plus que ces mêmes poids 35,5; 16; 127; etc... sont aussi ceux qui se combinent avec 1 gramme d'hydrogène pour

donner des composés comparables entre eux, par suite ils s'équivalent encore vis-à-vis 1 gr. d'hydrogène.

On appelle *équivalents des métalloïdes* les poids de ces corps capables de s'unir à 1 gramme d'hydrogène en formant des composés comparables, et par suite de se combiner avec les poids équivalents des métaux pour constituer des combinaisons analogues entre elles.

Dans le tableau des pages 32 et 33, la troisième colonne contient les équivalents des corps simples.

192. Équivalents des corps composés. — *L'équivalent d'un corps composé* est la somme des équivalents des corps simples qui entrent dans sa constitution.

Ainsi l'acide chlorhydrique contient 1 équivalent, ou 1 gramme d'hydrogène et 1 équivalent ou 35gr,5 de chlore; son équivalent sera $36,5 = 35,5 + 1$.

De même le sulfure de carbone contient 1 équivalent ou 6 grammes de carbone et 2 équivalents ou 32 grammes de soufre; son équivalent sera $38 = 32 + 6$; etc.

II. — DES ÉQUIVALENTS EN VOLUME.

193. Équivalents en volume des corps simples. — La première loi de Gay-Lussac (**179**) nous dit que *les volumes des gaz ou des vapeurs simples qui se combinent, sont entre eux dans un rapport simple.* Comme, d'autre part, les corps s'unissent entre eux dans des rapports invariables (*lois des proportions définies* et *des proportions multiples*) qui sont ceux de leurs équivalents, il en résulte que si l'on amène à l'état de gaz ou de vapeurs, dans des conditions identiques de température et de pression, des poids des diverses substances égaux à leurs équivalents, les volumes occupés par ces poids de gaz ou de vapeurs seront entre eux dans des rapports simples; autrement dit, ces volumes seront les multiples de l'un d'entre eux par des nombres simples. On trouve en effet que :

1 gr. d'hydrogène	occupe	11 litres,	1	décilitre.	
35gr,5 de chlore	occupent	11	—	1	—
14 gr. d'azote	—	11	—	1	—
8 gr. d'oxygène	—	5	—	55	centilitres.
16 gr. de soufre	—	5	—	55	—
31 gr. de phosphore	—	5	—	55	—
Etc.....					

En prenant comme unité le plus petit de ces nombres, on voit que les volumes occupés par les équivalents en poids des corps simples ramenés à l'état gazeux dans des circonstances identiques de pression et de température, seront représentés par les nombres 1 et 2. Ces nombres portent les noms de *volumes d'équivalents* ou *équivalents en volume* des corps simples.

194. Équivalents en volume des corps composés. — La 2e loi de Gay-Lussac nous conduit à des résultats analogues pour les corps composés; on trouve en effet que :

1 gr. d'hydrogène	occupe	11 litres,	1	décilitre.
9 gr. de vapeur d'eau	occupent	11 —	1	—
32 gr. d'acide sulfureux	—	11 —	1	—
36gr,5 d'acide chlorhydrique	—	22 —	2	—
17 gr. d'ammoniaque	—	22 —	2	—
53gr,5 de chlorhydrate d'ammoniaque	—	44 —	4	—
Etc.....				

en conservant l'unité adoptée pour les corps simples, on voit que les volumes occupés par les équivalents en poids des corps précédents seront représentés par les nombres 2, 4 ou 8; ce sont là les *volumes d'équivalents* ou *équivalents en volume* des corps composés.

195. Calcul des densités des vapeurs ou des gaz. — La considération des équivalents en volume conduit à une conséquence très importante relative à la densité des gaz et des vapeurs.

Considérons, en effet, 1 gramme d'hydrogène, nous savons qu'il occupe 2 volumes (en gardant toujours la même unité), et si δ est la densité de ce gaz, nous aurons par définition :

$$\frac{1}{2 \times 1,3} = \delta, \text{ ou } 1 = 2 . \delta . 1,3.$$

Prenons maintenant le poids P, de 2 volumes d'un autre gaz ou vapeur, simple ou composé, dont la densité est D; on aura encore par définition :

$$\frac{P}{2 \times 1,3} = D, \text{ ou } P = 2 . D . 1,3$$

et en divisant membre à membre :

$$\frac{P}{1} = \frac{D}{\delta}, \qquad \text{ou} \qquad D = P\delta.$$

Le deuxième corps considéré étant absolument quelconque, nous en concluons que la relation

$$D = P\delta$$

est générale, et que la densité de vapeur d'un corps quelconque est égale à celle de l'hydrogène, multipliée par le poids P de 2 volumes de ce corps.

Or l'équivalent en volume des corps, simples ou composés, étant représenté par un des nombres 1, 2, 4 ou 8, il en résulte que le poids P de 2 volumes sera, dans le premier cas, le double de l'équivalent en poids; dans le deuxième, égal à cet équivalent; dans le troisième la moitié, et dans le dernier, le quart de cet équivalent en poids.

Si l'on désigne par E l'équivalent en poids, on aura donc $P = 2E$.

ou $P = E$, ou $P = \frac{E}{2}$, ou $P = \frac{E}{4}$, suivant que E représente 1, 2, 4 ou 8 volumes de vapeur.

On voit qu'il devient inutile de fixer dans la mémoire la densité des gaz et des vapeurs : connaissant la densité $\delta = 0,0692$ de l'hydrogène, on pourra toujours, avec la formule $D = P\,\delta$, calculer la densité de vapeur du corps considéré, pourvu que l'on connaisse ses équivalents en volume et en poids.

195 *bis*. — Appliquons par exemple ce qui vient d'être dit au calcul de la densité de vapeur des corps simples précédemment étudiés :

L'équivalent en poids de l'oxygène est 8, son équivalent en volume 1; donc le poids de 2 volumes est $P = 16$, et on a :

$$D = 16 \times 0,0692 = 1,107.$$

L'équivalent en poids du soufre est 16, son équivalent en volume 1; donc le poids de 2 volumes est $P = 32$, et on a :

$$D = 32 \times 0,0672 = 2,21.$$

L'équivalent en poids de l'azote est 14, son équivalent en volume 2, donc le poids de 2 volumes est $P = 14$, et on a :

$$D = 14 \times 0,0692 = 0,966.$$

L'équivalent en poids du phosphore est 31, son équivalent en volume 1 ; donc le poids de 2 volumes est $P = 62$, et on a :

$$D = 62 \times 0,0692 = 4,29.$$

L'équivalent en poids du chlore est 35,5, son équivalent en volume 2, donc le poids de 2 volumes est $P = 35,5$, et on a :

$$D = 35,5 \times 0,0692 = 2,45.$$

Les densités ainsi calculées, sont des densités *théoriques*, car notre calcul suppose que tous les gaz et toutes les vapeurs suivent la même loi de dilatation que l'air, ce qui n'est pas ; elles ne sont donc pas rigoureusement égales aux densités mesurées, mais elles s'en écartent fort peu. Les densités calculées sont toujours plus petites que les densités mesurées, et la différence très faible, n'est sensible que pour les corps qui s'écartent très notablement de la loi de Mariotte.

196.— Il ressort immédiatement de ce qui précède que les substances qui ont même équivalent en poids, ont des densités gazeuses égales entre elles, ou dans des rapports très simples. Elles sont égales si les équivalents en volume sont les mêmes ; quand ils diffèrent, elles sont dans les mêmes rapports que ces équivalents en volume.

III. — POIDS ATOMIQUES.

197. Poids atomiques. — Les équivalents, tels que nous venons de les définir, sont l'expression de faits expérimentaux; ils représentent les poids suivant lesquels les corps se remplacent les uns les autres dans les combinaisons; ils sont indépendants de toute hypothèse sur la constitution intime de ces corps.

Beaucoup de chimistes ont adopté un autre système de nombres proportionnels appelés *poids atomiques*, et dont la détermination repose sur une *hypothèse* introduite dans la science par Avogadro et Ampère :

Ces savants admettent que les gaz simples, obéissant à peu près aux mêmes lois de dilatation et de compression, *contiennent le même nombre d'atomes dans des volumes égaux*, ces volumes étant pris tous dans des conditions identiques de la température et de pression; par conséquent *ces poids de volumes égaux sont proportionnels aux poids des atomes eux-mêmes*, d'où leur nom de *poids atomiques*.

On appelle donc *poids atomiques* des corps, *les poids de volumes égaux de ces corps, mesurés dans les mêmes conditions de pression et de température.*

Or, nous savons que les poids de volumes égaux de deux gaz quelconques sont entre eux dans le même rapport que les densités de ces gaz; si donc nous comparons un gaz quelconque à l'hydrogène, en aplant D sa densité, P et P′ les poids de volumes égaux de ces deux corps, nous aurons :

$$\frac{P}{P'} = \frac{D}{0,0692}$$

En choisissant nos volumes égaux de façon telle que celui de l'hydrogène pèse un gramme, on a $P' = 1$, et :

$$P = \frac{D}{0,0692} = D \times 14,4$$

formule qui permet de calculer le poids atomique P d'un corps si l'on connaît sa densité de vapeur D.

198.— Il est facile de voir que pour tous les corps dont l'équivalent en volume est le même que celui de l'hydrogène, l'équivalent en poids et le poids atomique sont exprimés par le même nombre, puisque tous deux représentent les poids de volumes égaux des corps considérés.

Pour les éléments dont l'équivalent en volume est la moitié de celui de l'hydrogène, le poids atomique est le double de l'équivalent en poids.

Pour les corps composés dont l'équivalent en volume est le double de celui de l'hydrogène, le poids atomique est la moitié de l'équivalent en poids.

Les corps simples dont les noms suivent ont leur poids équivalent et leur poids atomique représentés par le même nombre .

Hydrogène,
Chlore, *Brome*, *Iode*, *Fluor*,
Azote, *Phosphore*, *Arsenic*, *Antimoine*,
Bore,
Potassium, *Rubidium*, *Césium*, *Sodium*, *Lithium*, *Thallium*,
Vanadium,
Bismuth,
Erbium, *Yttrium*,
Argent, *Or*.

Pour tous les autres, le poids atomique est le double de l'équivalent.

§ 18. — NOTATION SYMBOLIQUE. — FORMULES CHIMIQUES.

199. Notation symbolique. — Le tableau de la page (32) contient à côté du nom de chaque corps simple un symbole formé d'une ou deux lettres qui peuvent servir à représenter ce corps simple dans une écriture abrégée; nous conviendrons de plus que ce symbole représente le poids équivalent du corps considéré; ainsi O représentera non seulement *oxygène*, mais 8 grammes d'oxygène, Fe représentera non seulement *fer*, mais 28 grammes de fer, et ainsi des autres.

200. — Pour représenter un corps composé, formé de corps simples, on écrira les uns à côté des autres les symboles de ces corps simples, en indiquant par un exposant placé à la droite de chaque symbole, combien il entre d'équivalents de chaque corps simple dans le composé considéré. Exemple :

Le *sulfure de plomb*, formé de 16 grammes de soufre et 104 de plomb ou de 1 équivalent de chaque corps, s'écrira PbS.

Le *protoxyde de manganèse*, formé de 27,5 de manganèse et 8 d'oxygène ou de 1 équivalent de chaque corps, s'écrira MnO.

Le *bioxyde*, formé de 27,5 de manganèse et 16 d'oxygène, ou de 1 équivalent de manganèse pour 2 d'oxygène, s'écrira MnO^2.

Le *sesquioxyde*, formé de 55 de manganèse et 24 d'oxygène, ou de 2 équivalents de métal et 3 d'oxygène, s'écrira Mn^2O^3.

L'*acide azotique*, formé de 14 d'azote et 40 d'oxygène, ou de 1 équivalent d'azote et 5 d'oxygène, s'écrira AzO^5; et ainsi de tous les autres composés analogues.

Les formules symboliques que l'on obtient ainsi, représentent à la fois la composition du corps et son équivalent en poids. Le symbole AzO^5, par exemple, nous indique que l'acide azotique est formé d'azote et d'oxygène dans la proportion de 1 équivalent ou 14 grammes du premier pour 5 équivalents ou 40 grammes du second; cette formule nous indique de plus que l'équivalent de l'acide azotique est $14 + 40 = 54$, et elle représente 54 grammes de cet acide.

201. — Pour représenter un corps composé formé par l'union de plusieurs corps, composés eux-mêmes, on écrit à côté l'un de l'autre les symboles des éléments composés en les séparant par une virgule, et

on met devant chacun d'eux un coefficient qui représente le nombr d'équivalents du corps composé considéré, qui entrent dans la combinaison. Ainsi, le *sulfate de potasse* résulte de la combinaison de 1 équivalent d'acide sulfurique SO^3 avec 1 de potasse KO; on exprime le fait par le symbole SO^3,KO, qui représente alors un équivalent de sulfate de potasse. Cela ne veut pas dire que l'acide sulfurique et la potasse existent encore dans le sulfate de potasse, le symbole SO^3,KO rappelle seulement que la manière la plus simple de former ce sulfate, consiste à unir l'acide sulfurique avec la potasse.

Le sulfate d'alumine contient 1 équivalent d'alumine Al^2O^3, et 3 d'acide sulfurique SO^3; le symbole ou, comme on dit, *la formule* du sulfate d'alumine sera :

$$3SO^3,Al^2O^3.$$

De même pour les corps plus complexes ; ainsi l'*alun*, sulfate double d'alumine et de potasse, contient 1 équivalent de sulfate de potasse (SO^3,KO), 1 équivalent de sulfate d'alumine ($3SO^3,Al^2O^3$) et 24 équivalents d'eau (HO), sa formule sera donc :

$$(SO^3,KO),\ (3SO^3,Al^2O^3),\ (24HO)$$

Ici encore, la formule indique dans quel rapport se trouvent les poids des éléments complexes, et elle représente en même temps l'équivalent du composé considéré.

202. Formules représentatives des réactions chimiques. — A l'aide de cette écriture symbolique, on peut, avec une grande facilité, représenter les réactions chimiques. Supposons, par exemple, que nous voulions exprimer que 1 équivalent de plomb (ou 204 gr.) se combine avec 1 de soufre (16 gr.) pour former 1 équivalent ou 220 grammes de sulfure de plomb, et que ce dernier diffère de ses éléments par 8,9 calories dégagées au moment de la combinaison ; au lieu de cette longue phrase, nous écrirons :

1 éq. de plomb + 1 éq. de soufre form. 1 éq. de sulfure de plomb en perd. 8,9 cal.
ou : Pb + S = PbS + 8,9 cal.

De même pour exprimer que 1 équivalent d'acide sulfurique (SO^3) et 1 de protoxyde d'argent (AgO) se combinent pour former 1 équivalent de sulfate de protoxyde d'argent qui diffère de ses éléments par 27,9 calories dégagées au moment de la combinaison, nous écrirons :

$$SO^3 + AgO = SO^3,AgO + 27{,}9 \text{ calories};$$

ce qui veut dire que 1 équivalent d'acide sulfurique et 1 d'oxyde d'argent, en perdant 27,9 calories, se transforment, sans changer de poids, en un nouveau corps, le sulfate d'argent, doué de propriétés différentes.

Si nous voulons indiquer que 1 équivalent d'arsenic se combine à

3 d'hydrogène pour donner de l'arséniure d'hydrogène, et que ce dernier diffère de ses éléments par 36,7 calories absorbées au moment de la combinaison, nous écrirons :

$$As + 3H = AsH^3 - 36,7 \text{ calories};$$

ce qui veut dire que pour se transformer en arséniure d'hydrogène, 1 équivalent (75 gr.) d'arsenic et 3 équivalents (3 gr.) d'hydrogène doivent gagner 36,7 calories.

203. — Nous n'insisterons pas davantage sur le parti qu'on peut retirer de cette écriture symbolique; c'est en faisant l'étude particulière des corps que nous nous rendrons compte de son importance véritable, et que nous la verrons faciliter l'explication des phénomènes les plus complexes. D'autre part, le nombre de calories mises en jeu dans chaque réaction, nous donnera immédiatement, tant par son signe que par sa valeur absolue, des indications fort nettes sur la stabilité plus ou moins grande du composé qui prend naissance dans la réaction considérée. *Un système chimique est en effet d'autant plus stable, toutes choses égales d'ailleurs, qu'il a perdu une fraction plus considérable de son énergie intérieure, c'est-à-dire de calories*, puisque c'est à l'aide de ces dernières que nous évaluons les variations d'énergie (**48**).

CHAPITRE IV

DES COMPOSÉS BINAIRES.

---

§ 19. — COMPOSÉS BINAIRES FORMÉS DE DEUX MÉTAUX.

DES ALLIAGES EN GÉNÉRAL.

204. Alliages. — Presque tous les métaux sont capables de se combiner à d'autres métaux pour donner des *alliages*, et la combinaison s'effectue le plus souvent avec dégagement de chaleur. Si, par exemple, après avoir mis du mercure dans un verre, on y introduit un petit morceau de sodium, puis on écrase celui-ci avec une baguette de verre il s'unit avec le mercure en produisant un sifflement; en ajoutant successivement des fragments de sodium, le mercure s'échauffe beaucoup et, si on laisse refroidir la masse ainsi obtenue, il s'y dépose de belles aiguilles brillantes, blanc d'argent, d'un alliage cristallisé de sodium et de mercure, baignées dans un excès de ce dernier; on enlève celui-ci par une simple décantation.

Le platine, l'or et l'argent se combinent de même avec l'étain en dégageant de la chaleur, et en donnant des alliages cristallisés.

205. Couleur. — Les alliages présentent ordinairement la couleur du métal qui s'y trouve en plus grande quantité; ainsi les alliages monétaires (or et cuivre) sont jaunes; le laiton (cuivre et zinc) est jaune; le bronze (cuivre et étain) a une teinte qui se rapproche de celle du cuivre, etc.; le plus souvent ils sont grisâtres, comme, par exemple, la soudure des plombiers (étain et plomb).

206. Point de fusion. — La température à laquelle un alliage fond est toujours inférieure au point de fusion du métal le moins fusible qui entre dans sa composition.

En général, ils sont plus durs, moins ductiles et moins tenaces que le plus dur, le plus ductile et le plus tenace des métaux qui les constituent.

207. Action de la chaleur. — Soumis à l'action de la chaleur,

les alliages fondent, puis, s'ils contiennent un métal volatil tel que le mercure ou le zinc, celui-ci se dégage ; toutefois, pour chasser complètement le corps volatil, il faut employer une température bien supérieure à celle à laquelle ce métal bout quand il est pur.

Il arrive parfois aussi que lorsqu'on chauffe doucement un alliage, jusque vers son point de liquéfaction, il se décompose ; une partie du métal le plus fusible se sépare et se liquéfie, l'autre se combine au deuxième métal pour former un nouvel alliage moins fusible que le premier, et qui demeure solide au milieu de la portion fondue. Ce phénomène porte le nom de *liquation*.

208. Usages. — Les alliages ont une très grande importance au point de vue industriel, car peu de métaux s'emploient à l'état de pureté. L'or et l'argent sont trop mous ; on leur donne de la dureté en les alliant au cuivre, ce qui peut se faire sans leur enlever leur couleur, leur éclat et leur inaltérabilité. Le *laiton* (cuivre et zinc) est plus fusible que le cuivre, se prête mieux au moulage et se travaille mieux à la lime. Le *bronze* (cuivre et étain) est plus dur, plus sonore et plus résistant que le cuivre pur, etc.

Il est à remarquer que les alliages industriels ne sont jamais de simples combinaisons binaires ; souvent ils sont formés par un composé bien défini de deux métaux, dissous dans un excès de l'un d'eux ; quelquefois aussi ils sont constitués par plusieurs combinaisons des deux métaux considérés, effectuées suivant la loi des proportions multiples, et dissoutes dans un excès plus ou moins notable de l'un d'eux.

209. Préparation. — On prépare aisément les alliages en chauffant jusqu'à fusion, dans un creuset fermé, les métaux constituants pris en proportions convenables. Si l'un d'eux est volatil, on fond d'abord l'autre seul, puis on ajoute le premier ; on agite avec une tige de fer ou de terre, enfin on coule de suite dans des lingotières la masse en fusion.

Nous avons dit que certains alliages peuvent être obtenus cristallisés ; on emploie, à cet effet, l'un des modes généraux qui ont été indiqués (**29**, **30**, **31**) à propos de la cristallisation des corps.

ALLIAGES D'HYDROGÈNE.
PHÉNOMÈNES DE DISSOCIATION.

L'hydrogène est susceptible de s'allier avec certains métaux et de donner des composés qui, au point de vue théorique, vont nous présenter un intérêt considérable.

210. Alliage de sodium et d'hydrogène. — Le sodium ne se combine pas avec l'hydrogène à la température ordinaire, mais si on le chauffe vers 300 à 320°, dans un courant de ce gaz, il l'absorbe rapidement et se transforme en un alliage blanc d'argent, plus fusible que le so-

dium et plus brillant que lui. Un peu avant son point de fusion, ce composé devient cristallin, cassant et facile à pulvériser. Il renferme 2 équivalents de sodium pour 1 d'hydrogène, et par conséquent, sa formule est Na^2H.

211. Action de la chaleur. — La décomposition de ce corps sous l'influence de la chaleur est très remarquable, elle va nous conduire à reconnaître l'une des lois les plus importantes de la chimie.

Si, en effet, on chauffe l'alliage de sodium et d'hydrogène, il fond, ne présente rien de particulier jusque vers 300°, puis à partir de cette température il commence à se décomposer en dégageant de l'hydrogène. Or, si on met le vase qui contient cet alliage en communication avec un manomètre, on constate qu'à une température fixe, celle de 340°, par exemple, il se dégage de l'hydrogène jusqu'à ce que ce gaz ait acquis une pression de 40 millimètres, puis la décomposition s'arrête, et tant que la pression conserve cette valeur, on peut maintenir indéfiniment l'alliage à 340° sans qu'elle recommence d'avoir lieu. Mais si le tube manométrique communique par un robinet avec une machine pneumatique, et si à l'aide de cette dernière on y fait le vide partiellement ou en totalité, dès qu'on a enlevé un peu d'hydrogène et que sa pression descend au-dessous de 40 millimètres, on voit la décomposition recommencer aussitôt, et l'hydrogène se dégager jusqu'à ce que la pression de 40 millimètres soit rétablie, puis le phénomène s'arrête encore. Si de nouveau on enlève de l'hydrogène, la décomposition recommence, pour s'arrêter dès que la pression du gaz dégagé est redevenue égale à 40 millimètres, et ainsi de suite, tant qu'il reste de l'alliage non décomposé.

Donc à 340° la décomposition de l'alliage se fait tant que la pression de l'hydrogène dégagé est inférieure à 40 millimètres; elle s'arrête dès que cette valeur est atteinte.

Mais il y a plus; reprenons à 340° notre alliage en partie décomposé, au moment où l'hydrogène mis en liberté possède la pression de 40 millimètres, et au lieu de faire sortir de l'hydrogène du tube manométrique, introduisons par le robinet une certaine quantité de ce gaz de manière à en augmenter la pression. Nous le voyons alors être peu à peu absorbé par le sodium libre qui provient de la décomposition partielle de l'alliage, la pression diminue graduellement, et quand elle a atteint la valeur de 40 millimètres l'absorption cesse d'avoir lieu; elle recommence si l'on introduit de nouvel hydrogène, pour s'arrêter quand la pression est redescendue à 40 millimètres, et cela a lieu indéfiniment tant qu'il reste du sodium non combiné dans le tube où l'on opère.

212. — Ainsi donc, à 340°, notre alliage se décompose en dégageant de l'hydrogène jusqu'à ce que ce dernier possède une tension de 40 millimètres, puis la décomposition s'arrête, mais si l'on enlève le gaz à mesure qu'il se produit, l'alliage se décomposera en totalité; au

contraire si, une fois la décomposition arrêtée, on introduit de l'hydrogène de façon telle que sa pression dans le tube dépasse 40 millimètres, il se reformera de l'alliage aux dépens de cet hydrogène, jusqu'à ce que la pression soit revenue à cette valeur.

C'est précisément là ce qui a lieu, comme on le sait, quand une vapeur se forme. Prenons par exemple de l'eau à 30°, elle se vaporise jusqu'à ce que sa vapeur atteigne la tension maximum qui correspond à cette température, c'est-à-dire 31 millimètres, puis tout s'arrête; mais si en faisant le vide dans le tube on enlève la vapeur formée, une nouvelle quantité d'eau se change en vapeur jusqu'à ce que la tension de celle-ci soit redevenue égale à 31 millimètres, et en enlevant continuellement la vapeur à mesure qu'elle se produit de manière à l'empêcher d'atteindre la tension maximum de 31 millimètres, on peut à 30° vaporiser toute l'eau.

Si au contraire, une fois que la tension maximum de 31 millimètres est établie, on introduit de la vapeur de manière à dépasser cette tension, au lieu d'en enlever, les choses ne restent pas ainsi; une partie de la vapeur se condense et devient de l'eau, la pression baisse jusqu'à 31 millimètres, et le phénomène cesse une fois cette valeur atteinte.

On voit par ce qui précède que notre alliage de sodium et d'hydrogène se comporte à 340° comme un corps capable d'émettre une vapeur qui serait de l'hydrogène; sa décomposition a lieu tant que ce gaz ne possède pas une tension fixe, sorte de tension maximum, égale à 40 millimètres, mais la recombinaison des éléments s'effectue au contraire quand la tension de l'hydrogène dépasse cette valeur, jusqu'à ce qu'elle y soit revenue.

213.—Ce qui se passe à 340° a lieu à toutes les températures supérieures; notre alliage se décompose, *mais sa décomposition est limitée*, de la même manière qu'à toute température l'eau est volatile, *mais sa volatilité est limitée*. En effet, à une température donnée, la vaporisation de l'eau est limitée par la tension maximum de sa vapeur; elle a lieu tant que cette tension n'est pas atteinte, mais c'est le phénomène inverse, la condensation de la vapeur, qui se produit dès que cette tension maximum est dépassée. De même à une température donnée la décomposition de notre alliage est limitée par la tension de l'hydrogène qui se dégage; tant que cette tension n'a pas acquis une certaine valeur, la décomposition continue, mais si cette valeur vient à être dépassée, le phénomène inverse, la recomposition de l'alliage, se produit.

Cette décomposition limitée porte le nom de *dissociation*, et la tension qui la limite à une température donnée, s'appelle *tension de dissociation* correspondante à cette température.

214. Dissociation; loi des tensions de dissociation. — La décomposi-

tion limitée, ou *dissociation*, n'est pas un fait particulier à l'alliage d'hydrogène et de sodium sur lequel nous venons de le constater; nous sommes ici en présence d'une loi absolument générale et très simple, applicable à toutes les combinaisons *directes;* leur production et leur décomposition s'effectuent suivant des règles tout à fait comparables à celles de la formation et de la condensation des vapeurs.

Quand un composé direct dont un élément est gazeux se forme ou se décompose, tout se passe comme lorsqu'un liquide s'évapore. Dans les lois bien connues du phénomène de la formation et de la condensation des vapeurs, remplaçons le mot *condensation* par celui de *combinaison;* le mot *évaporation* ou *ébullition* par celui de *décomposition* quand, au lieu de parler d'un liquide qui se transforme en vapeurs, il est question d'un composé qui se sépare en ses éléments; enfin, au lieu de la *chaleur latente de vaporisation* d'un liquide, faisons intervenir la *chaleur de décomposition* d'un corps composé, nous transformerons ainsi les lois de la formation des vapeurs en celles de la dissociation des composés directs: tout est absolument parallèle dans les deux ordres de phénomènes. *La tension de dissociation*, à une température donnée, est la pression que possèdent les éléments du composé qui se détruit au moment où la décomposition s'arrête; c'est elle qui à cette température marque la limite qui établit l'équilibre entre les deux actions inverses, la formation et la décomposition du composé considéré; elle correspond exactement à la *tension maximum* qui établit elle-même l'équilibre entre deux autres actions inverses, la formation et la condensation d'une vapeur.

Les phénomènes de dissociation et les lois qui les régissent ont été découverts par M. H. Sainte-Claire Deville; *c'est là*, dit M. Dumas, *l'une des plus grandes acquisitions, non seulement de la chimie, mais de la philosophie naturelle; en découvrant ce phénomène capital, M. H. Sainte-Claire Deville a ouvert une voie nouvelle à la science, en rattachant les décompositions chimiques par un lien étroit au phénomène purement physique de la formation des vapeurs.*

214 *bis.* — L'existence des *tensions de transformation* que nous avons eu l'occasion de constater plus haut (**125** à **129**), ainsi que celle des *tensions de dissociation*, montrent bien comment une action déterminée peut être limitée, mécaniquement pour ainsi dire, par l'*action inverse*, et le rôle important que joue la pression pour faciliter ou pour empêcher les combinaisons (**60**).

215. Variation de la tension de dissociation avec la température. — La tension maximum de la vapeur émise par un liquide croît lorsque la température s'élève; il en est généralement de même de a tension de dissociation d'un composé qui se détruit; on trouve par exemple pour notre combinaison d'hydrogène et de sodium:

TEMPÉRATURE.	TENSION DE DISSOCIATION.
330°.	28 millimètres.
340°.	40 —
350°.	57 —
360°.	75 —
370°.	100 —
380°.	150 —
390°.	284 —
400°.	447 —
410°.	598 —
420°.	752 —
430°.	910 —

De même que sous la pression atmosphérique ordinaire de 760 millimètres, l'eau bout à 100°, c'est-à-dire ne peut plus exister à l'état liquide parce que sa tension maximum atteint la valeur de 760 millimètres, de même sous cette pression, et vers 422°, l'alliage de sodium et d'hydrogène n'existera plus, car sa tension de dissociation atteignant 760 millimètres, il bout pour ainsi dire; il ne pourra subsister que si l'on établit au-dessus de lui une atmosphère d'hydrogène dont la pression soit supérieure à 760 millimètres. Ce simple fait suffit pour expliquer comment, lorsqu'on dirige à la pression ordinaire un courant d'hydrogène sur du sodium chauffé entre 300 et 422°, les deux corps se combinent, tandis qu'à cette même pression l'hydrogène n'agit en aucune façon sur le sodium, quand la température de ce dernier est supérieure à 422°.

D'une façon générale, lorsque dans la dissociation d'un composé direct, la tension de dissociation devient égale à la pression atmosphérique, le corps qui se décompose est dans les mêmes conditions qu'un liquide en ébullition; il ne peut exister, et par conséquent se former, que si l'élément gazeux qui peut se dégager, possède au-dessus de lui une pression supérieure à la pression atmosphérique.

218. Autres alliages d'hydrogène. — L'hydrogène donne avec d'autres métaux, le *potassium*, le *palladium*, des combinaisons présentant la même formule que l'alliage Na^2H, et des propriétés tout à fait analogues.

§. 20. — COMPOSÉS BINAIRES FORMÉS PAR UN MÉTALLOIDE ET UN MÉTAL.

I. — MÉTAUX ET OXYGÈNE.

DE LA COMBUSTION.

217 Oxydes. — Les métaux peuvent tous se combiner à l'oxygène et donner des composés qu'on appelle *oxydes métalliques;* quelques-uns, le potassium par exemple, s'oxydent facilement à la température ordinaire, mais la plus grande partie d'entre eux exigent l'intervention d'une

température plus ou moins élevée. La combinaison est d'ailleurs toujours accompagnée d'un dégagement de chaleur, et celui-ci peut être suffisant pour porter le métal qui s'oxyde à l'incandescence.

218. — Ainsi, prenons un fil de fer ou un ressort de montre enroulé en spirale et attaché à un bouchon de liège, fixons à son extrémité libre un petit morceau d'amadou, et après avoir allumé ce dernier, plongeons-le dans un grand flacon plein d'oxygène, le bouchon de liège posé sur le col du flacon; l'amadou s'enflamme, échauffe le bout du ressort et le porte au rouge : on voit alors le fer commencer à brûler avec éclat en lançant autour de lui de vives étincelles; il se forme de l'*oxyde de fer*, et la température est si élevée que celui-ci fond et tombe dans le flacon qu'il brise, quand on n'a pas eu la précaution d'y laisser une couche d'eau de plusieurs centimètres d'épaisseur. Le phénomène s'arrête quand l'oxygène est épuisé (*fig.* 38).

219. — En recommençant la même expérience avec un fil de magnésium au lieu d'un fil de fer, ce métal brûle avec une lumière bleuâtre éblouissante ; il se transforme en une poudre blanche qui est de l'*oxyde de magnésium* ou *magnésie*.

Fig. 38.
Combustion du fer dans l'oxygène.

Fig. 39.
Combustion du zinc dans l'oxygène.

220. — Si l'on descend dans le flacon plein d'oxygène un petit creuset de terre rempli de zinc fondu, et attaché à un gros fil de fer soutenu par un bouchon de liège, le métal prend feu dès qu'il arrive au contact du gaz et il brûle avec une belle flamme bleuâtre; le produit de la combinaison est une matière blanche très légère, l'*oxyde de zinc* (*fig.* 39).

221. Combustions vives. — Ces oxydations effectuées avec production de lumière constituent ce qu'on appelle des *combustions;* dire que le fer *brûle* dans l'oxygène, ou qu'il s'*oxyde*, sont deux expressions synonymes, et le mot *combustion* est pris dans le même sens qu'*oxydation*. Quand la combustion est, comme dans les cas qui précèdent, accompagnée d'un vif dégagement de chaleur et de lumière, on dit qu'il y a *combustion vive*.

222. Combustions lentes. — Mais il n'en est pas toujours ainsi;

le fer que nous avons vu brûler, s'oxyder avec énergie dans les circonstances précédentes, peut le faire d'une tout autre façon. Quand on l'expose à l'action de l'oxygène humide à la température ordinaire, il se ternit, devient rouge, et au bout d'un temps suffisamment long il est transformé en *rouille;* or cette rouille est une combinaison d'oxygène et de fer, sa production est un phénomène d'oxydation.

D'un autre côté, quand le fer a brûlé avec éclat, la combinaison du métal avec l'oxygène s'est faite avec dégagement de chaleur; en s'unissant pour faire de la rouille, le fer et l'oxygène ont aussi dégagé de la chaleur, mais comme dans ce dernier cas l'oxydation est très lente, cette chaleur s'est dissipée à mesure qu'elle s'est produite. Si donc à première vue il semble y avoir une différence profonde entre l'oxyde de fer produit à chaud, et celui qui s'est formé à froid, en réalité il n'en est rien; les deux combinaisons diffèrent toutes deux du fer et de l'oxygène primitifs par une certaine quantité de chaleur perdue; seulement, tandis qu'au premier cas le phénomène s'est passé dans un temps très court et que la chaleur dégagée brusquement a porté les matières à l'incandescence, dans le second le phénomène a lieu lentement, la chaleur se dissipe peu à peu à mesure qu'elle se dégage, et il ne se produit ni flamme ni échauffement sensible.

Les deux phénomènes sont tous deux des oxydations ou des combustions; on donne au dernier le nom de *combustion lente.*

On voit que la *combustion vive* et la *combustion lente* ne diffèrent en rien au fond; seulement la première s'effectue en un temps très court, et la seconde a une durée plus ou moins prolongée.

223. — La combustion dans l'air s'effectue moins vivement que dans l'oxygène. Cela tient à ce que l'air est essentiellement (**602**, **606**) un mélange de quatre parties d'azote avec une d'oxygène; il en résulte que quand une combustion s'effectue dans l'air, la chaleur qui en provient sert à échauffer non seulement l'oxyde qui se forme, mais encore l'azote qui joue ici le rôle de matière inerte, et par conséquent la température est moins élevée.

DES OXYDES EN GÉNÉRAL.

224. — Les oxydes sont tous des corps solides à la température ordinaire; ils sont dépourvus de l'éclat métallique et mauvais conducteurs de la chaleur et de l'électricité. Ils sont plus denses que l'eau, et en général moins denses que le métal duquel ils proviennent; le contraire cependant a lieu pour quelques-uns d'entre eux, tels que la potasse et la soude.

225. Solubilité. — Les oxydes sont pour la plupart insolubles, ou très peu solubles dans l'eau; quelques-uns cependant, la potasse (oxyde de potassium), la soude (oxyde de sodium), la baryte (oxyde de

baryum), s'y dissolvent en grande quantité; d'autres, comme la chaux (oxyde de calcium), y sont peu solubles; le plus grand nombre d'entre eux (oxydes de fer, de cuivre, de zinc, etc.) ne s'y dissolvent pas. Les solutions d'oxydes ramènent immédiatement au bleu la teinture de tournesol rougie par un acide.

226. Chaleur de formation. — Les oxydes sont tous des corps *exothermiques* ou *directs*, c'est-à-dire formés avec dégagement de chaleur, à partir de leurs éléments, métal et oxygène; on a :

métal + oxygène = oxyde + q calories.

La quantité q est toujours positive, mais selon qu'elle est plus ou moins grande, l'oxyde n'aura pas les mêmes propriétés. Plus q sera grand, plus il faudra rendre de chaleur à l'oxyde pour le transformer en ses éléments, plus il sera difficile à décomposer; au contraire cette décomposition sera d'autant plus facile que la valeur de q sera moindre.

Voici la chaleur de formation de quelques oxydes (voir p. 279, tableau V.)

$Ca + O = CaO + 66$ calories.	$Pt + O = PtO + 7,5$ calories.
$Zn + O = ZnO + 43,2$ —	$Mn + O^2 = MnO^2 + 58,1$ calories.
$Pb + O = PbO + 25,5$ —	$Fe^2 + O^3 = Fe^2O^3 + 95,6$ —
$Cu + O = CuO + 19,2$ —	$Fe + O = FeO + 34,5$ —
$Hg + O = HgO + 15,5$ —	$Bi + O^3 = BiO^3 + 19,8$ calories.
$Ag + O = AgO + 3,5$ —	

226. Action de la chaleur sur les oxydes. — Les oxydes faiblement exothermiques seront donc les plus faciles à décomposer par la chaleur : ce sont ceux d'argent, de mercure. En effet, il suffit de chauffer l'oxyde d'argent à 200° pour le séparer en argent et oxygène, l'oxyde de mercure vers 400° pour le réduire en ses éléments. Au contraire, la chaux ne se décompose pas, même aux températures les plus élevées que nous sachions produire.

227. *Préparation de l'oxygène par l'oxyde de mercure.* — Cette facile décomposition de certains oxydes par la chaleur nous donne un moyen de préparer l'oxygène; il suffit par exemple de mettre de l'oxyde de mercure dans une petite cornue à laquelle est adapté un tube de dégagement se rendant dans une éprouvette pleine d'eau, et de chauffer la cornue. Quand la température arrive à 400°, on voit des gouttelettes de métal se déposer sur les parois du vase, en même temps que de l'oxygène se dégage et se rend dans l'éprouvette (*fig.* 40).

228. — Un oxyde peut ne pas éprouver par l'effet de la chaleur une décomposition totale; il peut se dédoubler en oxygène et en un autre oxyde moins riche en oxygène, mais assez exothermique pour ne pas être décomposé à la température de l'expérience; tel est le *bioxyde de manganèse* MnO^2, produit naturel assez abondant, et qui peut servir à

préparer l'oxygène. Quand on le chauffe, ce composé ne perd que le tiers de l'oxygène qu'il renferme, et il reste un autre oxyde, l'*oxyde rouge* ou *oxyde salin de manganèse* Mn^3O^4; on a :

$$3MnO^2 = Mn^3O^4 + 2O + q \text{ calories.}$$

q représente la quantité de chaleur qui se dégage lors de la transformation du système $3MnO^2$ en le système $Mn^3O^4 + 2O$. Elle n'a pas encore été mesurée.

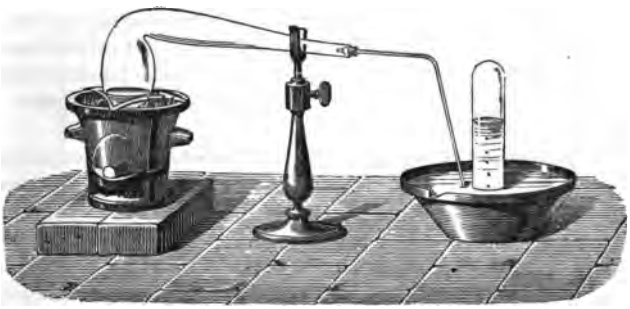


Fig. 40. — Préparation de l'oxygène par la décomposition de l'oxyde de mercure.

229. *Préparation de l'oxygène par le bioxyde de manganèse.* — Pour préparer l'oxygène au moyen du bioxyde de manganèse, on place cette matière dans une cornue de grès à laquelle on adapte, à l'aide d'un bon bouchon, un tube de dégagement (*fig.* 41) ; la cornue est disposée dans

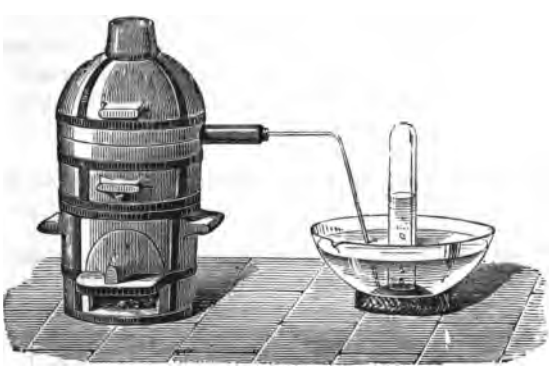


Fig. 41. — Préparation de l'oxygène par la décomposiion du bioxyde de manganèse.

un fourneau à réverbère, et soutenue par un petit cylindre de terre ou *fromage;* l'extrémité du tube abducteur se rend sous une petite cap-

sule de terre ou de porcelaine (*têt à gaz*) échancrée de côté et percée en son centre d'un trou destiné à laisser passer le tube; enfin sur le têt est placée une éprouvette remplie d'eau. L'appareil étant ainsi disposé, on met des charbons allumés sur la grille du fourneau, on achève de remplir avec du charbon noir, et on met le dôme en place; le charbon s'allume peu à peu, chauffe graduellement la cornue, et quand on arrive au rouge, le bioxyde de manganèse se décompose et l'oxygène se dégage; on laisse perdre les premières portions qui se trouvent mélangées avec l'air de la cornue, et quand celui-ci est chassé, on recueille l'oxygène dans des éprouvettes. On reconnaît que ce gaz est pur lorsque, introduisant dans l'éprouvette une allumette présentant quelques points incandescents, celle-ci se rallume subitement et se met à brûler avec une flamme éclatante.

230. Action de l'oxygène sur les oxydes. — L'oxygène est capable de se combiner avec certains oxydes; si par exemple on chauffe doucement dans un courant de ce gaz du protoxyde de baryum ou baryte BaO, elle en absorbe une certaine quantité et se transforme avec dégagement de chaleur en un oxyde plus riche, le bioxyde de baryum BaO^2; on a :

$$BaO + O = BaO^2 + 6 \text{ calories.}$$

Cette réaction est conforme au principe du travail maximum, puisque le système BaO+O dégage de la chaleur en devenant BaO^2; de plus, la quantité de chaleur dégagée étant petite, nous en concluons que le bioxyde de baryum, qui se forme à une température peu élevée, se décomposera en oxygène et protoxyde de baryum, si on le chauffe un peu fortement. C'est en effet ce qui se passe, et cette propriété de la baryte sera appliquée à l'extraction de l'oxygène de l'air (**624**).

Parmi les combinaisons oxygénées des métaux, l'une d'elles présente un très grand intérêt; c'est l'*eau* qui provient de l'union de l'hydrogène avec l'oxygène.

PROTOXYDE D'HYDROGÈNE ou EAU — HO.

Équivalent en poids = 9. Équivalent en volume = 2.

231. Combustion de l'hydrogène. — Lorsqu'on fait arriver dans l'oxygène, ou dans l'air qui en contient, un jet d'hydrogène se dégageant par un tube effilé, puis qu'on en approche une allumette enflammée, l'hydrogène prend feu, et le jet donne naissance à une flamme bleu pâle, presque invisible et à peine éclairante; si on la recouvre avec une cloche de verre, celle-ci se ternit presque immédiatement, et bientôt des gouttelettes liquides ruissellent le long de ses parois. Ces gouttelettes sont de l'eau pure provenant de la combinaison de l'hydrogène avec de l'oxygène (*fig.* 42).

232. — Les deux gaz mis en contact l'un avec l'autre à la température ordinaire ne réagissent pas, mais il suffit de les échauffer en un point pour que la combinaison ait lieu (**46**); si par exemple on a rempli une éprouvette de ces deux corps mélangés en proportions convenables, et qu'on approche une allumette enflammée de son orifice, le mélange brûle presque instantanément avec une détonation d'autant plus violente qu'il est en plus grande quantité; en général, l'éprou-

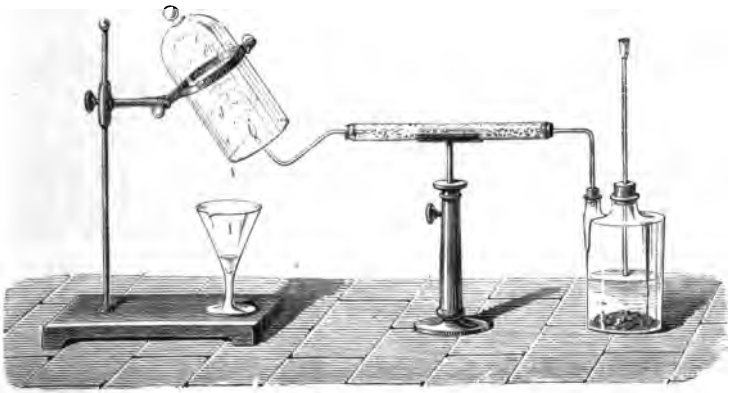


Fig. 42. — Formation de l'eau par la combustion de l'hydrogène dans l'air.

vette est brisée. Cette rupture provient de ce que le mélange gazeux se transforme en eau qui se condense contre les parois froides de l'éprouvette, et dont le volume à l'état liquide est environ dix-sept cents fois plus petit que celui des gaz primitifs; il se fait donc un vide subit dans l'éprouvette, et l'air en y rentrant brusquement produit contre les parois un choc souvent assez énergique pour briser le vase.

233. — Au lieu de se servir d'un corps enflammé, on peut faire jaillir en un point du mélange une étincelle électrique dont la haute température détermine la combinaison au point où elle éclate. La combinaison en ce point dégage de la chaleur qui échauffe les couches voisines, celles-ci se mettent à brûler à leur tour, et de proche en proche la combustion de tout le mélange s'effectue en un temps très court. On opère dans une petite bouteille de fer-blanc (*fig.* 43) (*pistolet de Volta*), dont la paroi C est traversée par une tige métallique isolée AB, ce qui permet de faire passer une étincelle entre elle et la tige; le col de la bouteille est fermé par un

Fig. 43. — Pistolet de Volta.

bouchon de liège, et ce dernier est violemment projeté au moment où l'étincelle part; cela tient à ce que la quantité de chaleur dégagée presque instantanément par la combinaison du mélange échauffe fortement la vapeur d'eau produite; cette vapeur se dilate, et sa pression devient assez grande pour chasser au loin le bouchon retenu par un simple frottement dans le col de la bouteille.

234. — Il suffit aussi de comprimer brusquement un mélange d'hydrogène et d'oxygène fait en proportions convenables pour que la chaleur développée par la compression (**53**) détermine la combinaison des deux gaz.

235. — Nous avons vu qu'un jet d'hydrogène brûle avec flamme dans l'oxygène ou dans l'air, mais inversement, on peut faire brûler un jet d'oxygène en l'introduisant avec quelques précautions dans une cloche pleine d'hydrogène. Il serait donc inexact de dire que c'est l'un des deux gaz qui brûle dans l'autre; l'incandescence est due à la chaleur dégagée dans la combinaison, et c'est indifféremment celui des deux corps qui arrive en filet plus ou moins mince dans un excès de l'autre qui prend cette forme allongée qu'on appelle une *flamme*.

236. De la flamme. — Flammes homogènes. — La *flamme* n'est pas, du reste, un caractère constant des combustions vives, et nous n'en avons pas observé, par exemple, quand nous avons fait brûler du fer dans l'oxygène (**218**). Cela tient à ce *qu'elle est toujours produite par la combustion d'un gaz ou d'une vapeur;* tout corps facile à réduire en vapeur brûlera avec flamme; tout corps difficile à volatiliser brûlera avec incandescence, mais sans flamme. Ainsi le fer, le cuivre, brûlent dans l'oxygène en devenant incandescents, mais ils ne se volatilisent qu'avec une très grande difficulté et à une température bien supérieure à celle à laquelle ils arrivent dans leur combustion vive; aussi a-t'elle lieu sans flamme. Au contraire, le zinc, le magnésium se volatilisent aisément, leurs vapeurs se produisent en abondance grâce à la chaleur que leur oxydation dégage, aussi cette dernière s'effectue-t-elle, comme nous l'avons vu, avec flamme.

Les flammes de l'hydrogène, du zinc, du magnésium sont constituées identiquement dans toutes leurs parties; on les appelle *flammes homogènes.*

237. Température des flammes. — Une flamme est plus ou moins chaude, et cela se comprend; en effet, pendant que la combustion a lieu, de la chaleur se dégage, et elle sert à échauffer les corps qui brûlent; donc, toutes choses égales d'ailleurs, une flamme sera d'autant plus chaude que la combustion dégagera une quantité de chaleur plus considérable.

238. Éclat des flammes. — Il est à remarquer que l'éclat d'une flamme n'est pas en rapport direct avec sa température; celle de l'hydrogène brûlant dans l'oxygène est presque invisible, et c'est cepen-

dant une des plus chaudes que l'on connaisse. Le fait tient à ce qu'une flamme n'est brillante, c'est-à-dire éclairante, que lorsqu'elle renferme à son intérieur un corps solide qui ne brûle pas, mais qui y devient incandescent, et qui rayonne alors de la lumière dans tous les sens autour de lui. Il est facile de prouver qu'il en est bien ainsi; considérons en effet la flamme que donne un jet d'hydrogène brûlant dans l'air au milieu d'une chambre obscure; elle ne donne aucune clarté, mais si l'on y introduit un fil de platine enroulé en spirale, celui-ci rougit, devient incandescent, et la salle s'éclaire d'une belle lumière; il en sera de même si l'on remplace le platine par un autre corps réfractaire, tel que le charbon, la chaux, etc.

C'est avec la flamme d'un mélange d'oxygène et d'hydrogène projetée sur un morceau de chaux qu'elle rend incandescent, qu'est formée la *lumière de Drummond*, si employée dans les expériences de physique.

Ainsi une flamme n'est brillante ou éclairante qu'à deux conditions : la première est qu'elle soit très chaude, et nous savons ce qui la rend telle; la seconde est qu'elle contienne à son intérieur un corps solide capable d'y devenir incandescent. On comprend donc pourquoi la flamme de l'hydrogène et de l'oxygène n'est pas brillante, puisque le produit de la combustion est un gaz, la vapeur d'eau; au contraire celle du magnésium est très éclatante, le produit de l'oxydation étant un corps solide, la magnésie, que la chaleur dégagée par sa formation même porte à une vive incandescence.

239. Température de la flamme de l'hydrogène. — Quand un équivalent d'hydrogène se combine avec un d'oxygène pour former de l'eau, la quantité de chaleur dégagée est très considérable; on a :

$$H + O = HO \textit{ gazeuse} + 29{,}1 \text{ calories}$$

ou

$$H + O = HO \textit{ liquide} + 34{,}5 \text{ calories.}$$

(La différence entre ces deux nombres de calories $34{,}5 - 29{,}1 = 5{,}4$ calories représente la chaleur latente de vaporisation de l'eau.)

On en conclut que la flamme de l'hydrogène et de l'oxygène est très chaude, et, en effet, si l'on introduit un petit fil de platine à son intérieur, il y fond sans difficulté. Aussi cette flamme est-elle employée pour amener à l'état liquide les substances très réfractaires, telles que le platine et l'iridium; mais on se garde bien d'effectuer préalablement le mélange des deux gaz et de le faire écouler par un orifice étroit pour l'y enflammer; un tel *mélange détonant* pourrait prendre feu et exposer l'opérateur à de très sérieux dangers.

240. Chalumeau à gaz oxhydrique. — Pour amener l'oxygène et l'hydrogène en contact seulement à l'instant où leur combinaison s'effectue, on se sert du chalumeau de M. H. Sainte-Claire Deville. Il se compose d'un premier tube de cuivre D (*fig.* **44**), muni d'un robi-

net R′ par lequel on fait arriver un courant d'hydrogène; dans le tube D en passe un second CK également en cuivre, muni lui aussi d'un robinet R par lequel arrivera le courant d'oxygène; il est soutenu par une vis qui permet de l'enfoncer plus ou moins dans le tube D. A cause de la haute température qui se développe à l'extrémité de l'appareil, on termine D par une extrémité légèrement conique *m* en platine qui continue le tube D lui-même, et on adapte à l'extrémité de CK un ajutage de platine qui s'y fixe avec une vis. En réglant convenablement la distance de cet ajutage à l'extrémité de *m*, on obtient le maximum de température, et on peut fondre des matières extrêmement réfractaires placées dans un petit creuset de chaux que la flamme enveloppe de partout.

241. Eau solide ou glace. — L'eau peut affecter l'une des trois formes : *solide*, *liquide* ou *gaz*. L'eau solide ou *glace*, qui se forme pendant l'hiver dans les climats tempérés, existe toute l'année dans les pays froids, et au sommet des hautes montagnes où elle constitue les *glaciers;* elle est incolore, légèrement verdâtre quand on la voit en grandes masses, et plus légère que l'eau. Celle-ci augmente de volume en se solidifiant, de telle manière que 930^{cc} d'eau à 4° donnent 1 litre de glace, et cette propriété a une grande importance; si, en effet, la glace qui se forme à la surface des eaux tombait au fond, elle serait remplacée par de l'eau plus légère qui se gèlerait à son tour, retomberait au fond, etc., si bien que la couche de glace accumulée au fond irait en augmentant sans cesse; le phénomène ne s'arrêterait que lorsque toute la masse d'eau considérée serait solidifiée, ce qui amènerait la mort de tous les animaux aquatiques. Au contraire, la glace plus légère que l'eau restant à la surface, forme un abri protecteur pour les animaux qu'elle recouvre, et empêche la solidification du liquide placé au-dessous d'elle.

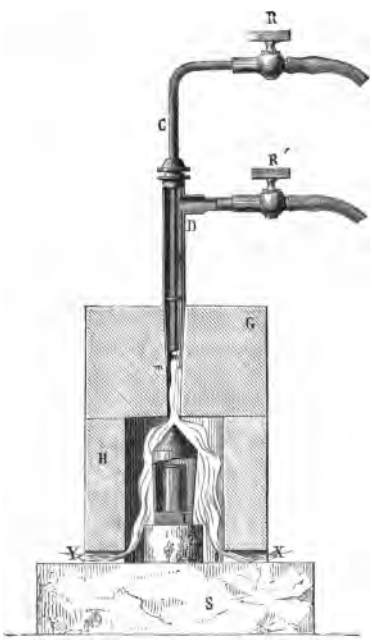


Fig. 44. — Chalumeau à gaz oxygène et hydrogène.

On montre facilement cette augmentation de volume en exposant à la gelée une carafe pleine d'eau, fermée par un bouchon. Au moment où la congélation s'effectue, le bouchon est projeté au loin et remplacé

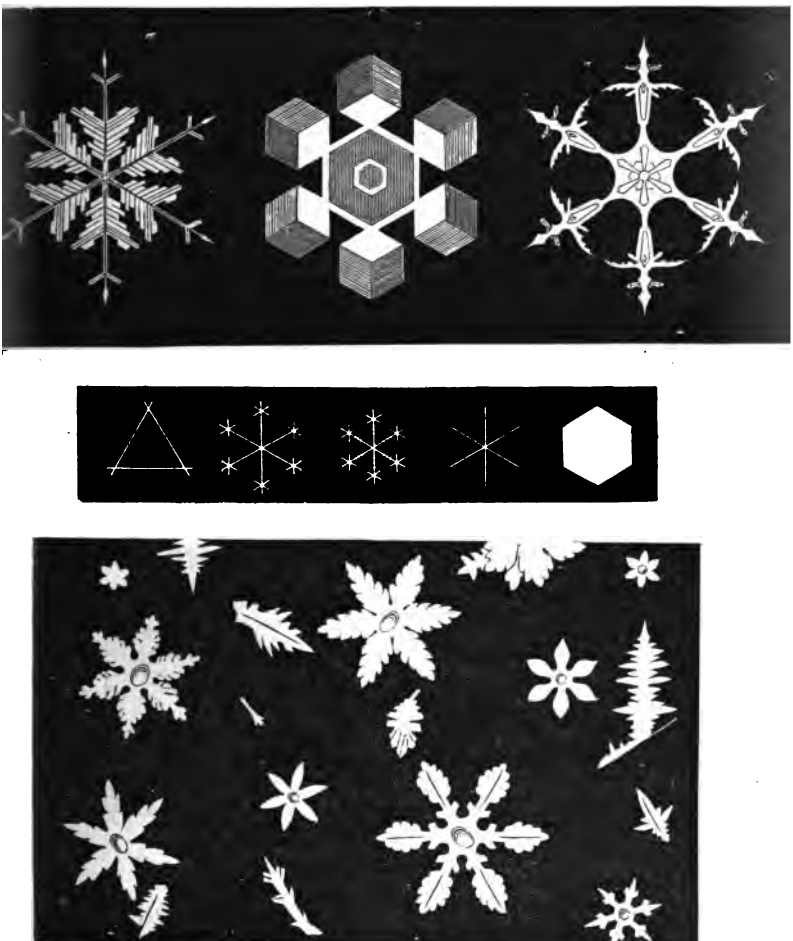


Fig. 15. — Cristaux de glace (givre et neige).

par un cylindre de glace qui sort de la carafe; si le bouchon trop bien enfoncé ne s'échappe pas, l'eau en se dilatant exerce une telle pression contre les parois de la carafe, qu'elle les fait éclater. Il en est de même

avec un tube de fer, une bombe, ou un obus, remplis d'eau et solidement fermés, puis exposés à la gelée; l'eau, ne pouvant se dilater librement au moment où elle se solidifie, fait éclater les parois qui l'environnent.

242. Cristallisation de l'eau. — L'eau peut cristalliser en se solidifiant, et les cristaux qu'elle fournit appartiennent au système rhomboédrique. Le *givre* et la *neige* sont formés par de l'eau qui a cristallisé en se solidifiant, ils présentent de très jolis assemblages de petits cristaux représentés *fig.* 45 et faciles à voir au microscope. On observe fréquemment aussi des arborisations très belles, formées de petits cristaux de glace, sur les vitres des appartements fermés quand il gèle au dehors; elles proviennent de l'humidité toujours contenue dans l'air qui se dépose sur les vitres refroidies, et qui y cristallise.

243. Eau liquide. — Elle est inodore, sans saveur, incolore quand on la voit en petite quantité, verdâtre quand on l'observe en grandes masses; elle se solidifie à zéro, et bout à 100° sous la pression de 760 millimètres.

L'eau, telle qu'on la rencontre dans la nature, n'est pas pure (**225**); pour la rendre telle, on la distille dans un alambic. Cet instrument (*fig.* 46) se compose d'une chaudière ou *cucurbite* C placée dans un four-

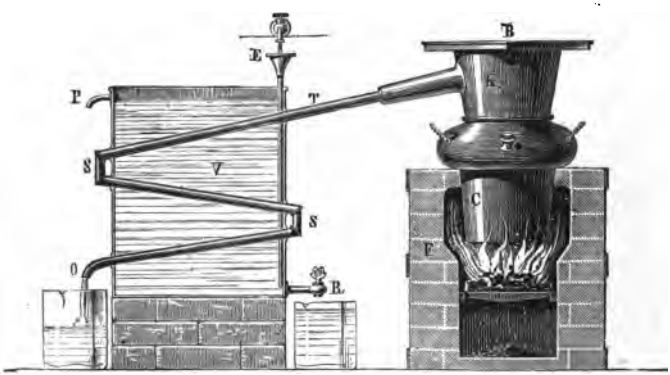


Fig. 46. — Alambic.

neau F et remplie d'eau; sur la chaudière se place un chapiteau K qui communique par un tube T avec un serpentin de métal SS plongé dans un vase V rempli d'eau froide constamment renouvelée. L'eau bouillant en C, sa vapeur va en K, puis en T, enfin arrive dans le serpentin où elle se refroidit et se liquéfie. L'eau pure ou *eau distillée* coule par l'extrémité O du serpentin dans un vase destiné à la recevoir. Quant aux impuretés, elles restent dans la chaudière.

244. Eau gazeuse. — L'eau se vaporise à toutes les températures jusqu'à ce qu'elle ait atteint sa tension maximum; la vapeur d'eau se rencontre en particulier dans notre atmosphère (**619**); c'est elle qui, entraînée par le vent dans ses régions hautes et froides, s'y condense et forme les nuages qui, par un refroidissement plus considérable encore, se résolvent en pluie. Celle-ci provenant, comme l'eau distillée, de la condensation de la vapeur d'eau, serait tout à fait pure si elle ne rencontrait dans l'air des poussières diverses qu'elle entraîne et qui en souillent la pureté.

245. Action de la chaleur. — Dissociation de l'eau. — La vapeur d'eau, formée avec dégagement de 29,1 calories par équivalent, est un corps très stable; cependant on peut, quand on la chauffe fortement, la décomposer partiellement en hydrogène et oxygène, dont la tension, à une température donnée, limite bientôt le phénomène; la décomposition de l'eau par la chaleur est donc réglée par les lois de la dissociation.

Si l'on fait passer un courant de vapeur dans un tube porté au rouge blanc, elle éprouve une décomposition partielle, mais il est impossible de le constater directement, car les produits de cette décomposition se recombinent en arrivant dans les portions plus froides du tube, et l'on

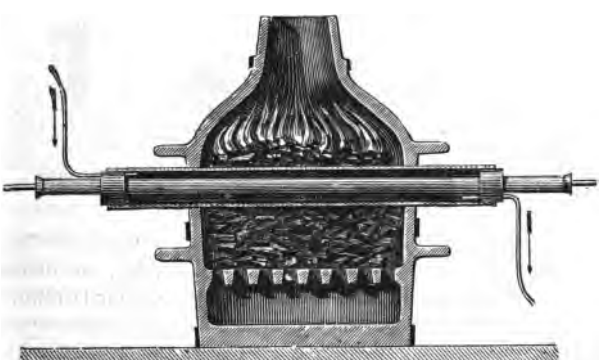


Fig. 47. — Dissociation de la vapeur d'eau par la chaleur.

ne retrouve que de la vapeur d'eau. Pour mettre cette dissociation en évidence, M. H. Sainte-Claire Deville s'est servi de la propriété qui appartient à l'hydrogène (**80-83**) de traverser les parois poreuses bien plus facilement que les autres gaz :

L'appareil se compose d'un tube de porcelaine vernie dans lequel est placé un autre tube de terre poreuse (*fig.* 47), et le système est fortement chauffé dans un fourneau. On dirige alors un courant de vapeur

d'eau dans le tube central, où elle est partiellement décomposée en hydrogène et oxygène; le premier de ces gaz passant à travers les parois poreuses comme à travers un filtre, tandis que l'oxygène reste à leur intérieur, vient dans l'espace annulaire compris entre les deux tubes; on l'entraîne en faisant passer dans cet espace annulaire un courant d'un gaz inerte, et on peut recueillir au sortir du tube cet hydrogène dont la présence prouve bien que l'eau a été dissociée sous l'influence de la chaleur.

246. Action de l'électricité. — Composition de l'eau en volume. — L'étincelle électrique décompose la vapeur d'eau et agit

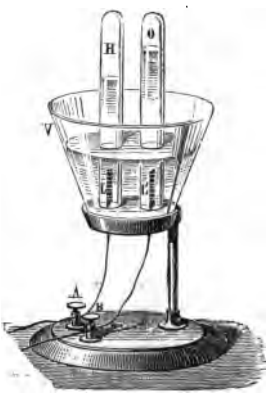


Fig. 48. — Décomposition de l'eau par un courant électrique.

comme la chaleur; mais, en outre, l'eau liquide est décomposée par un courant électrique. Si, dans un voltamètre V (*fig.* 48), on introduit de l'eau mélangée avec une petite quantité d'un acide, pour la rendre conductrice, et qu'on fasse passer le courant, on voit des gaz se dégager dans les cloches H,O qui recouvrent les fils de l'appareil; ces gaz sont de l'hydrogène et de l'oxygène et, comme le volume de l'hydrogène est toujours le double de celui de l'oxygène dégagé, cette expérience démontre que l'eau est formée de deux volumes d'hydrogène unis à un d'oxygène.

247. — Cette conclusion peut se vérifier à l'aide d'une synthèse directe effectuée au moyen d'un *eudiomètre*. On nomme ainsi un tube de verre fermé à sa partie supérieure, dans laquelle on a soudé deux fils de platine qui permettent de faire passer une étincelle (*fig.* 49); le tube de verre est divisé avec soin en parties d'égale capacité.

Pour faire une expérience, on le remplit de mercure, on le renverse

sur une cuve et on y introduit deux volumes d'hydrogène et un d'oxygène, puis on fait passer une étincelle entre les deux fils de platine; le mélange gazeux brûle en formant de l'eau, il ne reste aucun résidu, et le mercure monte jusqu'au sommet de l'eudiomètre.

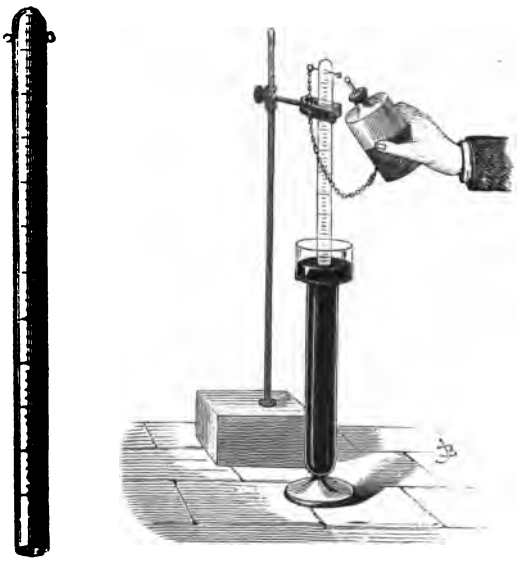


Fig. 49. — Synthèse de l'eau dans l'eudiomètre.

Si l'on avait mis dans l'instrument deux volumes d'hydrogène et deux d'oxygène, il serait resté un résidu égal au quart du volume total, et il eût été facile de constater que ce résidu est de l'oxygène pur.

Ainsi l'eau est formée d'un volume d'oxygène et de deux d'hydrogène qui, d'après la loi de Gay-Lussac, se condensent en deux volumes de vapeur d'eau; nous obtiendrons donc facilement la densité de cette vapeur, à l'aide de la formule déduite de la loi de Gay-Lussac même (**195**). Le volume d'équivalent de la vapeur d'eau est 2, son équivalent en poids 9; on a donc :

$$D = 0{,}0692 \times 9 = 0{,}622.$$

248. Rôle de l'eau comme dissolvant. — Un très grand nombre de corps se dissolvent dans l'eau. En général, la solubilité d'un solide augmente quand la température s'élève; au contraire, celle d'un gaz diminue à mesure que l'eau qui le dissout s'échauffe davantage (**25-27**).

Quand un corps solide se dissout dans l'eau, il passe de l'état solide à

l'état liquide, et doit absorber pour cela sa chaleur latente de fusion; il en résulte que cette dissolution doit être accompagnée d'un abaissement de température ou d'une absorption de chaleur. De plus, à mesure qu'on ajoute de l'eau, c'est-à-dire que la dilution devient plus grande, il faut accomplir un travail plus considérable pour répartir les particules du corps dissous dans tout le dissolvant, puisque la solution est homogène, et comme pour cela il faut fournir de la chaleur, le nombre de calories absorbées par la dissolution sera d'autant plus grand que la proportion d'eau sera plus considérable; c'est ce qui a lieu en général.

249. *Température d'inversion.* — Toutefois, la température à laquelle la dissolution s'effectue joue un grand rôle dans le phénomène. La chaleur spécifique d'une solution n'est pas égale à la somme des chaleurs spécifiques de l'eau et de la matière dissoute, elle lui est ordinairement inférieure, et l'écart, qui va en croissant avec la dilution, semble tendre vers une limite déterminée. M. Berthelot a déduit de ce fait qu'il y a pour chaque corps un certain degré de température qu'il appelle *température d'inversion*, auquel la dissolution s'effectue sans qu'il y ait ni absorption ni dégagement de chaleur; au-dessus de ce degré, la dissolution donnera lieu à un dégagement de chaleur qui croîtra avec la température; au-dessous, elle s'effectuera au contraire avec un refroidissement d'autant plus considérable qu'on opérera à température plus basse.

250. — S'il s'agit de la dissolution d'un gaz ou d'une vapeur dans l'eau, comme ce corps en se dissolvant passe de l'état gazeux à l'état liquide, il abandonne sa chaleur latente de vaporisation; aussi cette dissolution s'effectue-t-elle en général avec dégagement de chaleur, c'est-à-dire avec élévation de température.

251. — On voit donc que par ses propriétés dissolvantes, qui provoquent des changements d'état, l'eau jouera dans les réactions un rôle de très grande importance. Considérons, en effet, des corps A et B solides, par exemple, qui peuvent en se combinant en former un troisième C, avec dégagement d'une certaine quantité de chaleur; on a :

$$A + B = C + Q \text{ calories}^{1}.$$

Si ces corps sont solubles dans l'eau, on aura, en opérant dans ce liquide, et tenant compte des changements d'état :

$$A \textit{ dissous} + B \textit{ dissous} = C \textit{ dissous} + Q' \text{ calories.}$$

Q' diffère de Q; il peut être plus grand, ce qui, en vertu du principe

[1] Toutes les fois que nous parlerons de corps *dissous* en indiquant les données thermiques qui les concernent, il demeurera entendu que la matière considérée est dissoute, vers 15°, dans une quantité d'eau suffisamment grande pour qu'on n'observe aucune variation de chaleur quand on ajoute à la dissolution une quantité d'eau quelconque, prise à la même température.

du travail maximum, rendra la réaction plus facile; il peut être inférieur, ce qui la rendra plus difficile; O et Q′ peuvent même être de signes différents, c'est-à-dire que telle réaction impossible à sec, si Q est négatif, deviendra possible en présence de l'eau, si Q′ est positif. Ce sera le contraire si Q est positif, et que les dissolutions aient pour effet de donner à Q′ une valeur négative. Nous aurons l'occasion de vérifier sur de nombreux exemples ce rôle particulier de l'eau dans les réactions.

252. Combinaisons de l'eau. — L'eau peut s'unir directement soit à des corps simples, soit à des corps composés; on donne le nom particulier d'*hydrates* aux combinaisons ainsi formées.

Si, par exemple, on refroidit vers zéro une dissolution aqueuse de chlore, on la voit se remplir de cristaux jaunes qui sont un *hydrate de chlore* renfermant Cl,10HO; ce composé se dissocie quand on le chauffe en dégageant du chlore, et comme sa tension de dissociation à + 8° est égale à 760 millimètres, il ne peut plus exister à 8° dans une atmosphère de chlore sous la pression atmosphérique; mais il se forme aux températures inférieures à 8°.

253. *Liquéfaction du chlore.* — Cet hydrate permet de liquéfier facilement le chore; il suffit d'en introduire une certaine quantité dans un tube en V (*fig.* 50) fermé aux deux extrémités, et de chauffer dou-

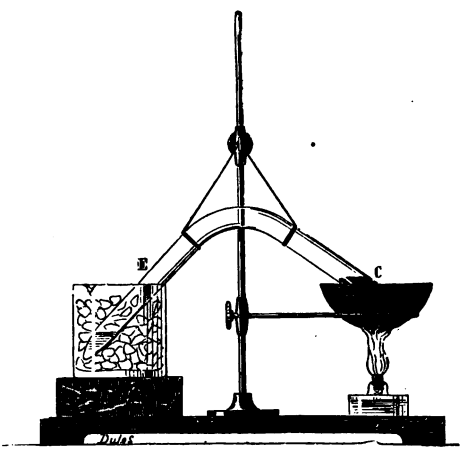


Fig. 50. — Liquéfaction du chlore par décomposition de l'hydrate.

cement la branche qui C contient l'hydrate en plongeant l'autre E dans l'eau froide ou dans la glace; la combinaison se détruit, le chlore se

dégage, sa pression augmente dans le tube, et bientôt elle est suffisante pour que le gaz se liquéfie dans la branche refroidie.

254. — L'eau se combine avec presque tous les oxydes en donnant des *hydrates d'oxydes* ou *oxydes hydratés;* avec les acides en donnant des *hydrates d'acides* ou *acides hydratés;* avec les sels en donnant des *sels hydratés* (**537, 544**).

255. Action des métaux sur l'eau. — Un métal en agissant sur l'eau ne peut donner qu'un oxyde et de l'hydrogène.

$$M + HO = MO + H + Q \text{ calories}$$

En vertu du théorème du travail maximum la réaction aura lieu si Q est positif. Or, en se formant, le système du premier membre dégage 34,5 calories (**239**), et le système du deuxième dégage la chaleur de formation de l'oxyde MO; donc Q, chaleur dégagée quand le système du premier membre se transforme en celui du second, est la différence entre la chaleur de formation de l'oxyde et 34,5 calories si l'on opère à froid, entre la chaleur de formation de l'oxyde et 29,1 calories, si l'on opère à chaud (l'eau étant alors en vapeur).

Ainsi, le potassium décompose l'eau sans difficulté, on a en effet :

$$K + HO = KO \textit{ dissoute} + H + (82{,}3 - 34{,}5) \text{ calories,}$$

$Q = 82{,}3 - 34{,}5 = 47{,}8$ calories étant considérable, la réaction a lieu à la température ordinaire; il suffit, en effet, de laisser tomber un fragment de potassium sur de l'eau pour qu'il se dégage de l'hydrogène, et la chaleur dégagée est assez grande pour que ce gaz s'enflamme et brûle avec une flamme pourpre (couleur due à la présence des vapeurs de potassium) à la surface de l'eau.

Avec le zinc et l'eau en vapeur on a :

$$Zn + HO = ZnO \textit{ solide} + H + (43{,}2 - 29{,}1) \text{ calories.}$$

$Q = 43{,}2 - 29{,}1 = 14{,}1$ calories; donc la réaction a lieu, et elle s'effectue à température relativement basse; il suffit de chauffer du zinc dans un tube de verre vers 300° ou 400°, et de faire passer sur lui un courant de vapeur d'eau pour qu'il se forme de l'oxyde de zinc et de l'hydrogène.

Avec le cuivre et l'eau en vapeur on a :

$$Cu + HO = CuO \textit{ solide} + H + (19{,}2 - 29{,}1) \text{ calories.}$$

$Q = 19{,}2 - 29{,}1 = -9{,}9$ calories étant négatif, la réaction n'aura pas lieu, et en effet le cuivre ne décompose pas la vapeur d'eau.

256. — D'une manière générale, on peut dire qu'un métal décompose l'eau quand son oxyde dégage plus de chaleur en se formant, que les éléments de l'eau lorsqu'ils s'unissent; la réaction sera d'autant

plus facile que la différence positive, entre ces deux quantités de chaleur, sera plus considérable.

257. Analyse de l'eau en poids. — C'est en décomposant l'eau par un métal, le fer, que Lavoisier et Meusnier firent son analyse en 1783. Un tube de porcelaine (*fig.* 51) rempli de fil de fer communiquait par une de ses extrémités avec une petite cornue contenant un cer-

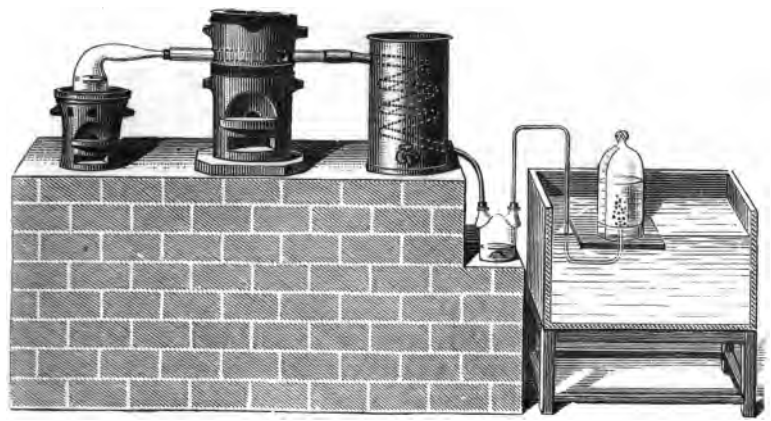


Fig. 51. — Appareil de Lavoisier et Meusnier pour l'analyse de l'eau.

tain poids d'eau. Ce tube étant porté au rouge, on chauffait la cornue; la vapeur d'eau passait sur le fer et se décomposait en partie en formant de l'oxyde de fer et de l'hydrogène, la portion non décomposée allait se condenser dans un serpentin entouré d'eau froide; quant à l'hydrogène dégagé, il était recueilli sous une cloche. On pesait l'eau avant et après l'expérience, de manière à savoir quelle quantité de ce liquide avait été décomposée; l'augmentation de poids du tube à fer donnait celui de l'oxygène qui s'y était fixé, et enfin du volume de l'hydrogène on déduisait facilement le poids de ce gaz. Ces savants trouvèrent ainsi que l'eau ne renferme que de l'hydrogène et de l'oxygène, dans la proportion de 1 gramme du premier pour 8 du second.

L'oxyde de fer qui se forme dans ces circonstances est de l'oxyde magnétique Fe^3O^4. C'est en effet le plus exothermique des oxydes du fer, et par suite celui qui résiste le mieux à l'action d'une température élevée.

257 *bis*. *Préparation de l'hydrogène en décomposant l'eau par le fer.* — La décomposition de l'eau par le fer donne un moyen commode d'obtenir de petites quantités d'hydrogène; on introduit un faisceau de fils de fer dans un tube de grès ou de porcelaine placé dans un four-

neau à réverbère A et qui porte à l'une de ses extrémités un tube de dégagement E, tandis que par l'autre il communique avec une petite cornue C contenant de l'eau (*fig.* 52). Ce tube étant porté au rouge, on

Fig. 52. — Préparation de l'hydrogène en décomposant au rouge la vapeur d'eau par le fer.

fait bouillir l'eau de la cornue, la vapeur passant sur le fer incandescent se décompose, l'oxygène s'unit au fer, et l'hydrogène se dégage. On a :

$$3Fe + 4HO = Fe^3O^4 + 4H + (134,5 - 4 \times 29,1) \text{ calories.}$$

258. Action de l'hydrogène sur les oxydes. — Elle est la contre-partie ou l'action inverse de celle qu'exercent les métaux sur l'eau ; avec un oxyde et de l'hydrogène, on peut avoir :

$$MO + H = HO + Q \text{ calories;}$$

Q sera la différence entre la chaleur de formation de l'eau et celle de l'oxyde. Si donc celui-ci en se formant dégage moins de 29,1 calories, Q sera positif, l'oxyde sera réduit par l'hydrogène, et avec d'autant plus de facilité que Q sera plus grand ; si, au contraire, l'oxygène en s'unissant au métal dégage plus de 29,1 calories, Q sera négatif et la réduction de l'oxyde impossible. Exemples :

Avec l'oxyde d'argent

$$AgO + H = HO + Ag + (29,1 - 3,5) \text{ calories}$$

$Q = 29,1 - 3,5 = 25,6$ calories ; aussi la réaction a lieu dès 100° ; il suffit de faire passer à cette température de l'hydrogène sur de l'oxyde d'argent contenu dans un tube de verre (*fig.* 53) pour obtenir de l'eau et de l'argent.

Avec l'oxyde de cuivre :

$$CuO + H = HO + Cu + (29,1 - 19,2) \text{ calories.}$$

$Q = 29,1 - 19,2 = 9,9$ calories ; la réaction est facile ; elle a lieu vers 200°.

Avec l'oxyde de plomb :

$$PbO + H = HO + Pb + (29,1 - 25,5) \text{ calories}$$

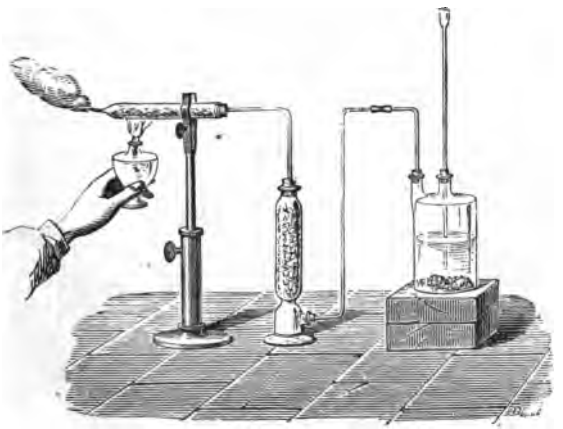


Fig. 53. — Réduction de l'oxyde d'argent par l'hydrogène.

$Q = 29,1 - 25,5 = 3,6$ calories ; la réaction a lieu, mais elle est plus difficile. Au contraire, avec la chaux :

$$CaO + H = HO + Ca + (29,1 - 66) \text{ calories}$$

$Q = 29,1 - 66 = -36,9$ calories ; on voit que la réaction est directement impossible, et en effet, dans aucune circonstance l'hydrogène ne réduit la chaux.

Il est à remarquer qu'aucune de ces réactions exothermiques n'a lieu d'elle-même à la température ordinaire ; il faut chauffer l'oxyde en un point pour les déterminer, mais d'autant moins que la quantité de chaleur qui se dégage est plus grande ; on a ici une application très nette du principe énoncé plus haut (**46**), que *le travail préliminaire qui détermine une réaction dans une série de corps analogues doit être d'autant plus grand, toutes choses égales d'ailleurs, que la chaleur dégagée par la réaction elle-même est moindre.*

259. Synthèse de l'eau. — C'est en réduisant l'oxyde de cuivre par l'hydrogène que MM. Dumas et Boussingault ont déterminé la composition de l'eau en opérant par voie de synthèse.

Un ballon B (*fig.* 54) contient une quantité pesée d'oxyde de cuivre sur lequel on fait arriver un courant de gaz hydrogène qui s'est purifié et

complètement desséché dans une série de tubes en U renfermant divers réactifs convenablement choisis, puis on chauffe le ballon avec une lampe à alcool. Il se forme du cuivre et de l'eau; celle-ci, entraînée par l'excès d'hydrogène, se condense en partie dans un deuxième ballon B′, et la vapeur qui échappe à la condensation est complètement retenue dans une série D de tubes en U remplis de substances avides d'eau. Au bout d'un certain temps on arrête l'expérience, et on pèse le

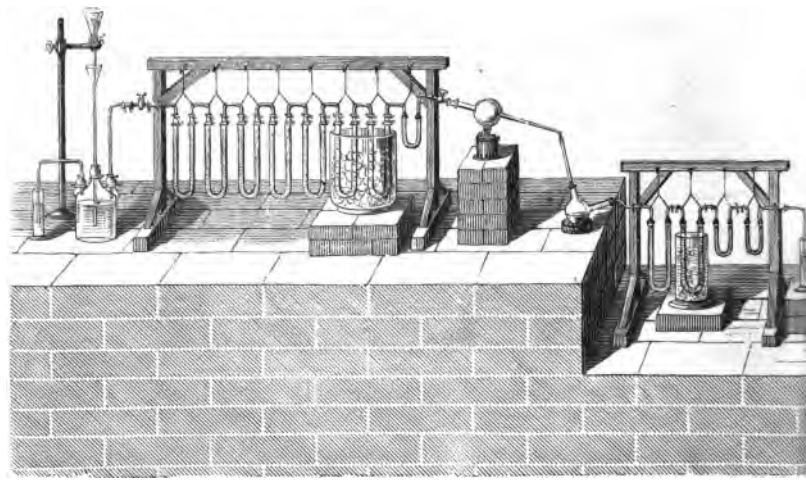


Fig. 54. — Appareil de MM. Dumas et Boussingault pour la synthèse de l'eau.

ballon à oxyde de cuivre; il a perdu une partie p de son poids qui représente la quantité d'oxygène devenue eau; d'autre part, on pèse le ballon B′ et les tubes D avant et après l'expérience, leur augmentation de poids p' donne celui de l'eau formée; enfin, la différence $p' - p$ entre ce dernier nombre et la perte d'oxygène éprouvée par l'oxyde de cuivre, indique la quantité d'hydrogène qui entre dans l'eau produite.

On trouve par cette méthode, comme par la précédente (**257**), que l'eau renferme un gramme d'hydrogène pour huit d'oxygène.

II. — MÉTAUX ET SOUFRE.

DE LA COMBUSTION EN GÉNÉRAL.

260. Action du soufre sur les métaux. — Beaucoup de métaux sont susceptibles de se combiner directement au soufre pour donner

des *sulfures* métalliques ; si, par exemple, on introduit dans un petit ballon un mélange de soufre en fleurs et de tournure de cuivre, rien ne se passe à la température ordinaire, mais vient-on à chauffer, le soufre fond, puis entre en vapeurs, bientôt le cuivre devient incandescent en un point, la combinaison commence, et elle a lieu avec un dégagement de chaleur considérable ; aussi en quelques instants tout le métal est-il porté au rouge et transformé en sulfure de cuivre.

Le mercure donne lieu à une réaction presque aussi vive, mais il est cependant des métaux tels que l'or, qui ne s'unissent pas directement avec le soufre.

261. — La combinaison du soufre et d'un métal peut, comme on le voit, s'effectuer avec incandescence, mais il est des circonstances où les choses se passent différemment. Mélangeons deux parties de limaille de fer avec une de soufre en poudre, et au moyen d'un peu d'eau tiède réduisons ce mélange en une pâte épaisse, puis abandonnons-le à lui-même ; il s'échauffe au bout de quelques instants et noircit, beaucoup de vapeur d'eau se dégage, et finalement il reste une masse noire poreuse de sulfure de fer. En recouvrant le mélange d'une mince couche de terre, la vapeur d'eau la soulève au moment de la réaction ; Lémeri, qui a observé le fait, croyait qu'il pouvait contribuer à expliquer les phénomènes volcaniques, d'où le nom de *Volcan de Lémeri* que porte encore cette expérience.

La combinaison du soufre et d'un métal peut donc avoir lieu soit avec incandescence, soit avec une faible élévation de température ; les choses se passent comme avec l'oxygène, aussi dit-on encore ici qu'il y a *combustion vive* dans le premier cas, *combustion lente* dans le second.

262. De la combustion en général. — Le mot combustion n'est pas restreint aux combinaisons de l'oxygène avec d'autres substances, on lui donne en chimie une acception bien plus étendue, et l'on entend par *combustion* la combinaison en général ; de fait, il s'agit toujours du même phénomène, c'est-à-dire de l'union de deux ou de plusieurs corps avec dégagement de chaleur. Toutefois, c'est plus ordinairement la *combustion vive*, celle qui s'opère avec dégagement de lumière, production de flamme ou d'incandescence, que l'on appelle *combustion*, laissant à la combustion lente le nom plus général de *combinaison*.

DES SULFURES EN GÉNÉRAL.

263. Sulfures. — Les *sulfures* sont des corps solides, ordinairement doués de l'éclat métallique ; quelques-uns (sulfure de zinc, de mercure) sont transparents, les autres sont opaques ; ils conduisent mal la chaleur et l'électricité ; enfin ils sont cassants.

La couleur des sulfures est variable ; ils sont insolubles dans l'eau, sauf ceux des métaux dont les oxydes sont solubles.

Les sulfures sont presque tous des composés exothermiques, ainsi[1] :

$Mn + S = MnS + 22,6$ calories.	$Cu + S = CuS + 5,1$ calories.
$Fe + S = FeS + 11,9$ —	$Hg + S = HgS + 9,9$ —
$Zn + S = ZnS + 21,5$ —	$Ag + S = AgS + 1,5$ —
$Pb + S = PbS + 8,9$ —	

Ceux qui sont formés avec un faible dégagement de chaleur sont décomposés quand on les chauffe fortement; tels sont les sulfures de cuivre et de mercure; les autres résistent à l'action de la chaleur.

264. Action de l'oxygène. — Il est à remarquer qu'en se combinant au soufre, un métal déterminé dégage moins de chaleur qu'en s'unissant à l'oxygène, aussi ce dernier décompose-t-il les sulfures en donnant un oxyde; ainsi :

$$PbS + O = PbO + S + (25,5 - 8,9) \text{ calories};$$

mais de plus, le soufre s'oxyde en général et devient acide sulfureux SO^2; or, ce dernier étant un composé exothermique (**441**), dégage une nouvelle quantité de chaleur, ce qui rend la réaction plus facile; on a par exemple :

$$PbS + 3O = PbO + SO^2 + (25,5 + 34,5 - 8,9) \text{ calories}^2.$$

La chaleur de formation, 34,5 calories, de l'acide sulfureux s'ajoute à celle qui se dégage au moment de la production de l'oxyde; cela rend bien plus grande la différence qui existe entre les chaleurs dégagées par la formation des corps du premier membre et de ceux du second, par suite la réaction qui donne naissance à ces derniers devient plus facile.

265. Action des métaux. — Un métal décompose un sulfure quand il dégage, en s'unissant au soufre, plus de chaleur que le métal du sulfure considéré. Ainsi le fer décompose le sulfure de plomb quand on le chauffe avec lui; on a en effet :

$$PbS + Fe = FeS + Pb + (11,9 - 8,9) \text{ calories}$$

$Q = 11,9 - 8,9 = 2$ calories est positif; donc le système $FeS + Pb$

1. Voir les tables placées à la fin du volume.

2. Dans cette équation et dans toutes celles qui suivent, les chiffres entre parenthèses représentent les chaleurs de formation des différents corps considérés. On écrit d'abord ceux qui correspondent aux composés du 2e membre en les mettant dans le même ordre que ces composés; on retranche ensuite ceux qui se rapportent aux composés du 1er membre, en les écrivant dans l'ordre que ceux-ci occupent dans ce 1er membre. La parenthèse représente ainsi la différence qui existe entre la chaleur de formation du système qui constitue le 2e membre, et la chaleur de formation des corps dont l'ensemble forme le système que représente le 1er membre de l'équation.

dégage en se formant plus de chaleur que le système PbS + Fe, donc c'est lui qui doit prendre, et qui prendra effectivement naissance en vertu du *principe du travail maximum*.

SULFURE D'HYDROGÈNE ou **ACIDE SULFHYDRIQUE** — HS.

Équivalent en poids = 17. Équivalent en volume = 2.

266. — Le soufre et l'hydrogène peuvent s'unir directement ; on a en effet :

H + S *solide* = HS *gazeux* + 2,3 calories.

Mais à cause du faible dégagement de chaleur qui accompagne la formation du sulfure, la réaction n'est pas vive et elle n'a pas lieu à la température ordinaire.

Quand on fait passer dans un tube de verre chauffé vers 300°, un mélange d'hydrogène et de vapeur de soufre, on recueille de l'acide sulfhydrique en petite quantité, surtout si l'on a mis dans le tube un corps poreux qui, en condensant les gaz à son intérieur, en augmente la pression (**54**).

267. Liquéfaction. — L'acide sulfhydrique ou *hydrogène sulfuré* est un gaz incolore d'une odeur fétide (celle des œufs pourris) ; il se liquéfie à 0° sous la pression de 16 atmosphères en un liquide incolore dont la densité est 0,9, et qui, refroidi à — 85°, cristallise en se solidifiant.

268. Solubilité. — L'acide sulfhydrique se dissout dans l'eau. Un litre de ce liquide en retient 3 litres à la température ordinaire, et 4,5 environ à zéro, la dissolution se fait vers 15° avec élévation de température :

H + S *solide* = HS *dissous* + 4,6 calories.

On le rencontre dissous en petite quantité dans certaines eaux naturelles, dites *eaux sulfureuses* (**634**).

269. Densité. — L'acide sulfhydrique est formé de deux volumes d'hydrogène et de un de vapeur de soufre condensés, d'après la loi de Gay-Lussac, en deux volumes ; on aura donc pour sa densité :

$$D = 17 \times 0{,}0692 = 1{,}178$$

par suite 1 litre de ce gaz pèse $1{,}178 \times 1{,}3 = 1^{gr}{,}53$.

270. Action sur l'économie. — L'acide sulfhydrique est un violent poison ; 1/200 de ce corps répandu dans l'air suffit pour tuer un animal de grande taille, tel qu'un cheval. C'est lui qui, se dégageant des fosses d'aisance, cause parfois l'asphyxie des ouvriers qui les ouvrent.

271. Action de la chaleur. — L'acide sulfhydrique formé avec

un faible dégagement de chaleur est facile à décomposer quand on le chauffe; il suffit de le faire passer dans un tube porté à 400° pour qu'il commence à se séparer en soufre et hydrogène.

272. Action des métaux. — Les métaux décomposent l'acide sulfhydrique quand, en s'unissant à son soufre, ils dégagent plus de chaleur que l'hydrogène.

Ainsi :

$$HS + Pb = PbS + H + (8,9 - 2,3) \text{ calories}$$

Comme $Q = 8,9 - 2,3 = 6,6$ calories est positif, le plomb décompose l'acide sulfhydrique; il suffit en effet de le chauffer légèrement dans un courant de ce gaz pour obtenir de l'hydrogène et du sulfure de plomb.

Presque tous les sulfures métalliques dégageant quand ils se forment, plus de 2,3 calories, il en résulte que presque tous les métaux seront attaqués par l'acide sulfhydrique.

273. Action de l'hydrogène sur les sulfures. — Elle est la contre-partie de la précédente; pour qu'un sulfure soit réduit par l'hydrogène, il faut qu'il soit moins exothermique que lui; c'est le cas du sulfure d'argent, par exemple :

$$AgS + H = HS + Ag + (2,3 - 1,5) \text{ calories}$$

Cette expérience se réalise en faisant passer un courant d'hydrogène sur du sulfure d'argent légèrement chauffé (*fig.* 55).

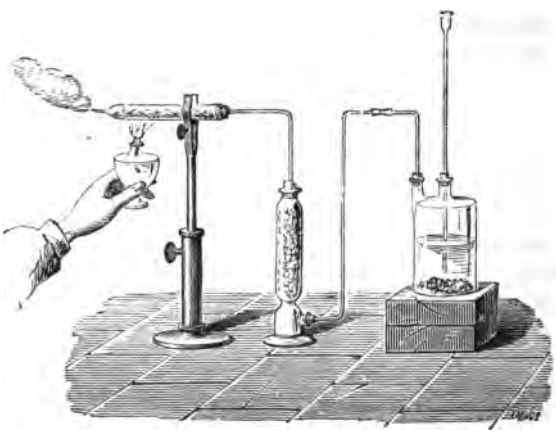


Fig. 55. — Réduction du sulfure d'argent par l'hydrogène.

274. Action de l'oxygène. — L'oxygène n'agit pas sur l'acide sulfhydrique à la température ordinaire, mais il suffit d'approcher un

corps enflammé de l'éprouvette qui contient le mélange pour que la réaction ait lieu; on a, en effet :

$$HS + O = HO + S + (29,1 - 2,3) \text{ calories}$$

L'hydrogène sulfuré brûle donc dans l'oxygène; il fera de même au contact de l'air qui en renferme; ainsi une éprouvette remplie de ce gaz et présentée à la flamme d'une bougie, s'allume en produisant une flamme bleuâtre; il se forme de l'eau, et du soufre se dépose sur les parois de l'éprouvette. Si l'oxygène est en excès, le soufre brûle lui-même et devient acide sulfureux :

$$HS + 3O = HO + SO^2 + (29,1 + 34,8 - 2,3) \text{ calories}$$

Quand l'oxygène n'est pas en excès, il brûle d'abord l'hydrogène en laissant le soufre, car 8 grammes d'oxygène, en se combinant à de l'hydrogène, dégagent 29,1 calories, tandis qu'ils n'en mettent que 17,4 en liberté en s'unissant au soufre.

275. — Nous venons de voir que l'oxygène et l'acide sulfhydrique secs n'agissent pas l'un sur l'autre à la température ordinaire; il n'en est plus de même en présence de l'eau, une solution d'acide sulfhydrique abandonnée au contact de l'oxygène ou de l'air devient très rapidement laiteuse, et perd son odeur; on n'a bientôt plus que de l'eau et du soufre. En effet,

$$HS \textit{ dissous} + O = HO \textit{ liquide} + S + (34,5 - 4,6) \text{ calories}$$

$34,5 - 4,6 = 29,9$ est plus grand que $29,1 - 2,3 = 26,8$, ce qui explique comment l'action de l'oxygène sur l'acide sulfhydrique s'effectue plus facilement en présence de l'eau qu'en l'absence de ce liquide.

276. Préparation. — L'acide sulfhydrique prend naissance quand on décompose un sulfure par certains acides; cette réaction sera décrite et expliquée plus loin (**301, 474** *bis*).

III. — MÉTAUX ET CHLORE.

DES CHLORURES EN GÉNÉRAL.

277. Chlorures. — Le chlore se combine directement avec tous les métaux en dégageant de la chaleur et quelquefois de la lumière. Si, par exemple, on laisse tomber de l'antimoine pulvérisé dans un flacon rempli de chlore, ce métal brûle avec éclat et se transforme en chlorure.

Les chlorures sont en général des corps solides; quelques-uns perchlorure d'antimoine, bichlorure d'étain, etc.) sont liquides à la température ordinaire.

278. Action de la chaleur. — Sous l'influence de la chaleur, ils fondent, puis se volatilisent assez aisément; mais ils sont difficiles

à décomposer, car, en général, leur formation est fortement exothermique. Ainsi l'on a [1] :

K	+ Cl = KCl	solide	+ 105	calories.
Na	+ Cl = NaCl	—	+ 97,3	—
Ca	+ Cl = CaCl	—	+ 85,1	—
Mg	+ Cl = MgCl	—	+ 75,5	—
Fe	+ Cl = FeCl	—	+ 41,0	—
Zn	+ Cl = ZnCl	—	+ 48,6	—
Pb	+ Cl = PbCl	—	+ 42,6	—
Cu	+ Cl = CuCl	—	+ 25,8	—
Hg	+ Cl = HgCl	—	+ 31,4	—
Ag	+ Cl = AgCl	—	+ 29,2	—
Fe^2	+ Cl^3 = Fe^2Cl^3	—	+ 96,0	—
Al^2	+ Cl^3 = Al^2Cl^3	—	+ 160,9	—
Au^2	+ Cl^3 = Au^2Cl^3	—	+ 22,8	—

279. Solubilité. — L'eau dissout tous les chlorures, sauf celui d'argent et le sous-chlorure de mercure Hg^2Cl; à 15° la dissolution se fait, tantôt avec dégagement, tantôt avec absorption de chaleur, comme le montrent les chiffres du tableau VI.

280. Action des métaux. — Un métal décompose un chlorure quand il donne avec le chlore un autre chlorure plus exothermique que celui que l'on considère. Ainsi,

$$K + MgCl = KCl + Mg + (105 - 75,5) \text{ calories}$$

comme $q = 105 - 75,5 = 29,5$ calories, est positif, le potassium décompose le chlorure de magnésium; il suffit en effet de chauffer les deux corps ensemble dans un creuset pour que la réaction ait lieu, et comme le nombre $q = 29,5$ est grand, la réaction sera vive et aura lieu avec un fort échauffement des matières mises en présence.

Préparation du silicium. — On a une réaction analogue quand on fait passer dans un tube de verre des vapeurs de chlorure de silicium sur du sodium légèrement chauffé; il se forme du silicium et du chlorure de sodium :

$$Si^2Cl^4 + 4Na = 4NaCl + 2Si + (4 \times 97,3 - 151,3) \text{ calories } ^2.$$

Si q est négatif, que le métal considéré donne un chlorure moins exothermique que celui sur lequel on le fait agir, la réaction n'a jamais lieu.

280 *bis*. Action de l'oxygène sur les chlorures. — Les chlorures étant en général plus exothermiques que les oxydes correspondants, ne sont pas décomposés par l'oxygène, et au contraire le chlore attaque les oxydes en donnant un chlorure; si, par exemple, on fait pas-

1. Voir les tableaux placés à la fin du volume.

2. $2Si$ *amorphe* $+ 4Cl = Si^2Cl^4$ *gazeux* $+ 151,3$ calories.

ser un courant de chlore sec sur de la chaux portée au rouge (*fig.* 56), on obtient du chlorure de calcium et de l'oxygène qui se dégage :

$$CaO + Cl = CaCl + O + (85{,}1 - 66) \text{ calories}$$

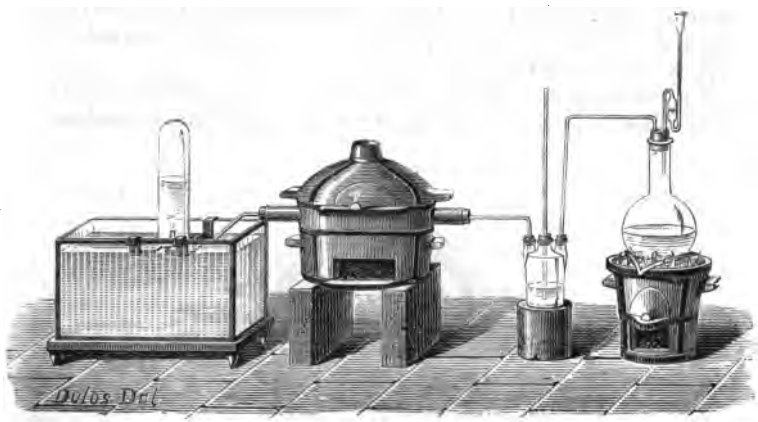


Fig. 56. — Action du chlore sur la chaux au rouge.

Le chlore, même en excès, ne peut dans ces circonstances se combiner à l'oxygène, car tous les composés oxygénés du chlore sont endothermiques et détruits par une faible élévation de température. Mais certains de ces corps prennent naissance quand on fait agir le chlore sur les oxydes en présence de l'eau, et à la température ordinaire.

CHLORURE D'HYDROGÈNE ou **ACIDE CHLORHYDRIQUE** - HCl.

Équivalent en poids HCl = 36,5. Équivalent en volume = 4.

281. — Le chlore et l'hydrogène ne s'unissent pas à la température ordinaire dans l'obscurité; mais la combinaison a lieu sans difficulté, et avec une très faible détonation quand on approche un corps enflammé de l'orifice du vase qui contient le mélange :

$$H + Cl = HCl \textit{ gazeux} + 22 \text{ calories}$$

En exposant le mélange à la lumière solaire qui détermine la combinaison en tous ses points à la fois, la chaleur dégagée échauffe brusquement la masse gazeuse, aussi la combinaison s'effectue-t-elle dans ce cas avec une violente explosion qui fait voler en éclats le vase renfermant la matière.

282. Action de la chaleur. — L'acide chlorhydrique, formé avec dégagement de 22 calories, est un composé stable; cependant

il se dissocie dans un tube très fortement chauffé. Si l'on se borne à le faire passer dans un tel tube, une portion du gaz se dédouble bien en chlore et hydrogène, dans les points les plus fortement chauffés, mais la recombinaison des éléments séparés a lieu quand ils arrivent dans les parties plus froides; aussi, pour constater cette dissociation, M. H. Sainte-Claire Deville a-t-il eu recours à l'appareil suivant, qu'il appelle *tube chaud et froid*.

Un tube de laiton argenté est soutenu par des bouchons dans l'axe d'un tube de porcelaine (*fig.* 57), et le système est disposé horizonta-

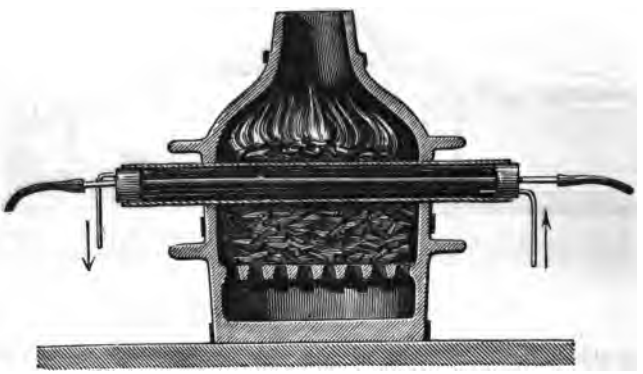


Fig. 57. — Décomposition de l'acide chlorhydrique par la chaleur dans le *tube chaud et froid*.

lement dans un fourneau, puis on chauffe celui-ci très fortement, tout en faisant passer un rapide courant d'eau froide dans le tube de laiton, qui ne s'échauffe pas d'une manière sensible, alors même que son enveloppe de porcelaine est au rouge blanc. Les choses étant ainsi disposées, on fait passer dans l'espace annulaire compris entre les 2 tubes, un courant d'acide chlorhydrique; il se décompose partiellement au contact de la porcelaine incandescente en hydrogène et chlore, et celui-ci, au contact de l'argent qui recouvre le laiton, se transforme en chlorure d'argent. Par cet artifice, le chlore est retenu, et dans le gaz qui se dégage on trouve une petite quantité d'hydrogène, ce qui prouve que l'acide chlorhydrique a été dissocié par la chaleur.

283. Liquéfaction. — L'acide chlorhydrique est dans les conditions ordinaires de pression et de température, un gaz incolore, d'une odeur très piquante, d'une saveur extrêmement acide; il a été liquéfié à — 80° sous la pression atmosphérique, ou à 10° sous la pression de 40 atmosphères. On obtient ainsi un liquide mobile, incolore, qui n'a pas été solidifié jusqu'ici.

284. Densité. — L'acide chlorhydrique résulte de la combinaison de 1 volume d'hydrogène avec 1 de chlore sans condensation, conformément à la loi de Gay-Lussac. Comme 1 équivalent de chlore représente 2 volumes, ainsi que 1 d'hydrogène, l'équivalent, HCl, d'acide chlorhydrique représente 4 volumes; on a donc pour la densité de ce gaz :

$$D = 0{,}0692 \times \frac{36{,}5}{2} = 1{,}25$$

et le litre pèse :

$$1{,}3 \times 1{,}25 = 1^{gr}{,}62.$$

285. Action de l'eau. — L'acide chlorhydrique est excessivement soluble dans l'eau qui, à 0°, en dissout environ 500 fois son volume. On montre cette grande solubilité de la manière suivante :

On remplit de gaz acide chlorhydrique une éprouvette placée sur le mercure, puis à l'aide d'une pipette on fait pénétrer quelques gouttes d'eau au-dessus du métal; on voit immédiatement le gaz disparaître, et le mercure monter jusqu'au haut de l'éprouvette.

286. — En se dissolvant dans l'eau, le gaz acide chlorhydrique dégage une notable quantité de chaleur :

$$H + Cl = HCl \text{ dissous} + 39{,}3 \text{ calories.}$$

Il y a dans ce cas non-seulement dissolution, mais combinaison de l'acide avec l'eau, et formation de plusieurs hydrates. L'un d'eux s'obtient en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique dans de l'eau refroidie à — 15°; quand elle en est saturée, on abaisse la température à — 20°, et l'on voit se former de beaux cristaux d'un hydrate défini qui renferme HCl,4HO. Si la température s'élève un peu au-dessus de — 20°, il se dissocie en perdant de l'acide chlorhydrique et forme d'autres hydrates plus riches en eau que le premier.

287. — Pour préparer une dissolution d'acide chlorhydrique, on fait arriver le gaz dans un appareil de Woulf (*fig.* 58). On appelle ainsi une série de plusieurs flacons à trois tubulures, à moitié remplis d'eau et disposés comme il suit : le gaz pénètre dans le premier flacon par un tube qui s'arrête à un ou deux centimètres au-dessous du niveau du liquide, car la solution acide, plus lourde que l'eau, tombera au fond du vase; de la 3e tubulure part un tube de dégagement qui plonge dans l'eau du deuxième flacon, et qui y amènera l'acide non dissous dans le premier; quant à la tubulure centrale, elle porte un tube droit qui servirait de tube de sûreté, si l'appareil venait à se boucher en quelque point. Tous les flacons placés à côté l'un de l'autre sont disposés de la même manière, et le tube qui part de la troisième tubulure du dernier plonge simplement dans un vase rempli d'eau, afin de retenir les dernières traces d'acide chlorhydrique qui pourraient se dégager.

288. Action du charbon. — Le charbon absorbe une quantité notable d'acide chlorhydrique; si on répète l'expérience du n° **285** en introduisant, en place d'eau, dans l'éprouvette de gaz, un fragment de charbon de bois qui en absorbe 160 fois environ son volume, on voit encore le mercure remplir entièrement l'éprouvette.

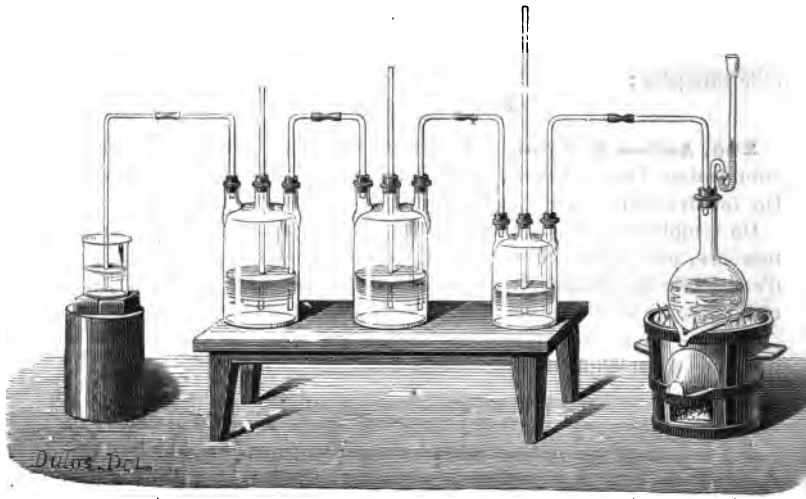


Fig. 58. — Préparation de l'acide chlorhydrique dissous, dans un appareil de Woulf.

On fait l'expérience en prenant un morceau de charbon qu'on fait rougir afin de le débarrasser de l'humidité et de l'air condensés dans ses pores, et qu'on éteint en le plongeant dans le mercure; de cette façon il se refroidit en dehors du contact de l'air, n'en absorbe pas, et si on le fait pénétrer dans l'éprouvette remplie d'acide chlorhydrique, celui-ci est condensé par le charbon, et disparaît en quelques instants.

289. Action des métaux. — Un métal décomposera l'acide chlorhydrique, lorsque son chlorure sera plus exothermique que cet acide. Ainsi, la réaction a lieu avec le potassium et le zinc, car on a :

$$K + HCl = KCl + H + (105 - 22) \text{ calories}$$
$$Zn + HCl = ZnCl + H + (48,6 - 22) \text{ calories}$$

il suffira de faire passer sur le métal froid ou légèrement chauffé, un courant d'acide chlorhydrique pour observer le dégagement d'hydrogène.

Avec un métal quelconque, la réaction sera d'autant plus facile que le nombre contenu entre parenthèses sera plus considérable (**46**).

290. — Si, au lieu d'acide chlorhydrique gazeux, on prend de l'a-

cide chlorhydrique dissous dans l'eau, la décomposition par un métal aura lieu toutes les fois que le chlorure métallique dissous sera plus exothermique que l'acide dissous. Ainsi, le fer et le zinc décomposent la solution acide, car :

$$Zn + HCl \textit{ dissous} = ZnCl \textit{ dissous} + H + (56,4 - 39,3) \text{ calories}$$
$$Fe + HCl \textit{ dissous} = FeCl \textit{ dissous} + H + (50,0 - 39,3) \text{ calories}$$

aussi, en mettant quelques fragments de l'un de ces métaux dans un verre contenant une solution d'acide chlorhydrique, on voit immédiatement l'attaque commencer et l'hydrogène se dégager.

291. — Quand le nombre compris entre parenthèses est très petit, la réaction n'a pas lieu à la température ordinaire; c'est ce que l'on constate avec le plomb :

$$Pb + HCl \textit{ dissous} = PbCl \textit{ dissous} + H + (39,2 - 39,3) \text{ calories}$$

Ici le dégagement d'hydrogène ne s'observe que lorsqu'on chauffe, ou bien lorsqu'on prend une solution concentrée d'acide; en effet, une telle solution s'est faite en dégageant moins de 39,3 calories, nombre qui correspond à une solution étendue, puisque la quantité de chaleur dégagée quand un corps se dissout, est d'autant plus grande que la solution est plus étendue (**288**).

L'action qu'exercent les métaux sur les dissolutions d'acide chlorhydrique, nous donne un moyen très commode de préparer l'hydrogène.

292. *Préparation de l'hydrogène.* — 1° Dans un flacon bitubulé on

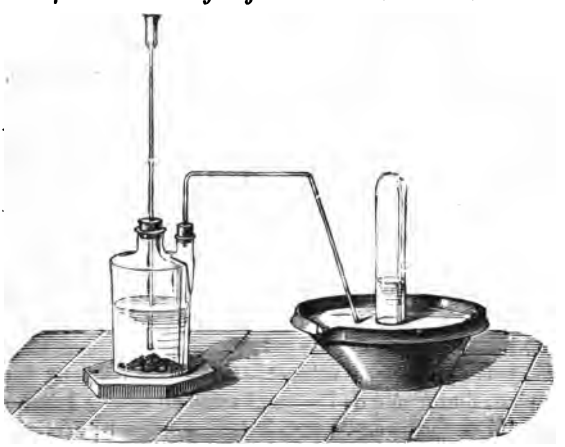


Fig. 59. — Préparation de l'hydrogène par le zinc et l'acide chlorhydrique.

introduit des morceaux de zinc et de l'eau ; on adapte à l'une des tubulures un tube de dégagement, qui se rend sous une éprouvette, tandis que l'autre tubulure porte un tube droit à entonnoir qui descend jus-

qu'au fond du flacon. Si, par ce tube, on verse de l'acide chlorhydrique, on voit immédiatement se produire un dégagement de bulles d'hydrogène ; on laisse perdre les premières parties du gaz qui entraînent avec elles l'air du flacon, puis on le recueille sous des éprouvettes (*fig.* 59).

La réaction qui se passe est celle qui a été expliquée plus haut (**290**) :

$$Zn + HCl\ \textit{dissous} = ZnCl\ \textit{dissous} + H + (56,4 - 39,3)\ \text{calories}$$

293. — 2° M. H. Sainte-Claire Deville a modifié l'appareil de manière à en faire un instrument toujours prêt à servir, et qui donne de l'hydrogène au moment où l'on en a besoin.

Deux flacons de 5 à 6 litres portent à leur partie inférieure (*fig.* 60)

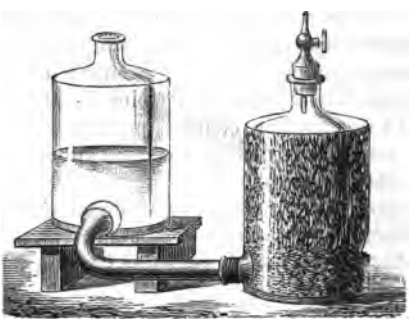


Fig. 60. — Appareil pour la préparation continue de l'hydrogène.

une tubulure à laquelle est adapté un gros tube de caoutchouc qui les fait communiquer par en bas. L'un des flacons A est rempli de grenaille de zinc reposant sur une couche de fragments de verre ou de porcelaine qui dépasse le niveau de la tubulure inférieure, et sa tubulure supérieure est fermée par un bouchon muni d'un bon robinet ; l'autre flacon B est rempli d'acide chlorhydrique. Cet acide arrivant, par le tube de caoutchouc, au contact du zinc, donne de l'hydrogène qui se dégage dans le flacon A. En soulevant B, le robinet de A étant ouvert, on fait monter le liquide jusqu'à ce robinet pour bien chasser l'air de A, puis on ferme le robinet, et on laisse les deux flacons sur le même plan, l'un à côté de l'autre ; l'acide attaque le métal, et le gaz hydrogène qui se forme en A, refoule le liquide en B ; l'action s'arrête, quand celui-ci ne touche plus le zinc. On a alors un flacon A plein d'hydrogène qui se dégage quand on ouvre le robinet, mais comme en même temps le liquide de B vient en A remplacer le gaz qui s'échappe, de nouvel hydrogène se produit à mesure qu'il s'en dégage, et cela tant qu'on en a besoin. Dès qu'on ferme le robinet, le gaz refoule de nou-

veau le liquide en B, et toute réaction s'arrête pour recommencer quand on ouvre l'orifice de dégagement.

294. Action de l'hydrogène sur les chlorures. — C'est l'action inverse de celle de l'acide chlorhydrique sur les métaux. L'hydrogène décompose un chlorure, quand celui-ci, en se formant, dégage moins de chaleur que n'en donne la formation de l'acide chlorhydrique; dans le cas contraire, il n'agit pas. Aussi l'hydrogène ne réduit les chlorures qu'exceptionnellement, et à la faveur de quelque réaction secondaire qui dégage de la chaleur.

295. Action de l'oxygène sur l'acide chlorhydrique. — Les deux gaz secs ne réagissent pas à la température ordinaire, mais dans un tube chauffé au rouge, il se forme de l'eau et du chlore. On a, en effet :

$$HCl\ gaz + O = HO\ gaz + Cl + (29{,}1 - 22)\ \text{calories}$$

La réaction demeure incomplète, car, puisque la vapeur d'eau est dissociable sous l'action de la chaleur en hydrogène et oxygène, il pourra se régénérer de l'acide chlorhydrique, dans les parties relativement froides du tube, là où la température est assez basse pour que l'oxygène ne le décompose plus ; il s'établira donc, à toute température, un certain état d'équilibre entre le chlore, l'acide chlorhydrique, la vapeur d'eau et l'oxygène qui se trouvent en présence.

296. Action du chlore sur l'eau. — On le vérifie en faisant passer dans un tube chauffé au rouge un mélange de vapeur d'eau et de chlore, il se forme de l'acide chlorhydrique et de l'oxygène. Les deux actions inverses, du chlore sur l'eau, et de l'oxygène sur l'acide chlorhydrique, toutes deux possibles à haute température se limitent réciproquement, et à toute température il s'établit entre les corps mis en présence un état particulier d'équilibre.

L'action du chlore sur l'eau a lieu même à la température ordinaire; on a, en effet :

$$HO + Cl = HCl\ \textit{dissous} + O + (39{,}3 - 34{,}5)\ \text{calories}$$

Il suffit d'exposer à la lumière une solution de chlore, pour la voir se décolorer au bout de peu de temps, il se dégage de l'oxygène et il se forme de l'acide chlorhydrique. C'est pour empêcher cette action que l'on conserve les dissolutions de chlore dans des flacons de verre bleu foncé, ou dans des flacons blancs enveloppés de papier noir.

297. Action des oxydes. — Les oxydes mis en contact avec de l'acide chlorhydrique, donnent en général un chlorure et de l'eau. Ainsi :

$$ZnO + HCl\ gaz = HO\ gaz + ZnCl + (29{,}1 + 48{,}6 - 43{,}2 - 22)\ \text{calories}$$

$q = 29{,}1 + 48{,}6$ (chaleurs de formation de l'eau gazeuse et du chlorure de zinc solide) $- 43{,}2 - 22$ (chaleurs de formation de l'oxyde de zinc

et de l'acide chlorhydrique gazeux), est positif et égal à + 12,7 ; aussi, quand on fait passer un courant d'acide chlorhydrique sur de l'oxyde de zinc légèrement chauffé, on obtient de l'eau et un chlorure.

Cette réaction a lieu avec tous les oxydes, la formation de l'eau dégageant plus de chaleur que celle de l'acide chlorhydrique, et le chlorure étant plus fortement exothermique que l'oxyde du même métal.

298. — Il en est de même quand on opère en présence de l'eau. Ainsi :

$$ZnO + HCl \textit{ dissous} = HO \textit{ liquide} + ZnCl \textit{ dissous} + (34,5 + 56,4 - 43,2 - 39,3) \text{ calories.}$$

Ici, $q = + 8,4$ calories, le système du 2e membre est donc exothermique par rapport à celui du 1er ; il suffit en effet de mettre l'oxyde de zinc dans une solution d'acide chlorhydrique pour obtenir le chlorure et de l'eau, et il en sera de même avec tous les oxydes.

299. *Préparation du chlore.* — C'est une réaction analogue, doublée d'une action secondaire, qui permet de préparer le chlore ; si l'on met en effet du bioxyde de manganèse avec de l'acide chlorhydrique,

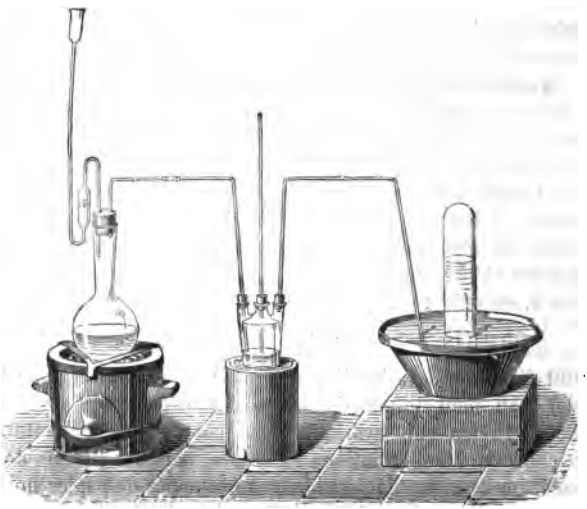


Fig. 61. — Préparation du chlore par le bioxyde de manganèse et l'acide chlorhydrique.

il se forme un liquide noir qui renferme du perchlorure de manganèse combiné avec un excès d'acide, et de l'eau :

$$MnO^2 + 2HCl = MnCl^2 + 2HO + q \text{ calories}$$

mais ce perchlorure de manganèse est très instable, et il suffit de chauffer légèrement la liqueur pour qu'il se décompose en protochlorure de manganèse et en chlore qui se dégage, on a :

$$MnO^2 + 2HCl = MnCl + Cl + 2HO + q' \text{ calories}$$

(q' et q ne peuvent être calculés, car on ne connaît pas la chaleur de formation du bioxyde de manganèse anhydre).

L'opération se fait en mettant dans un ballon, du bioxyde de manganèse en morceaux et de l'acide chlorhydrique du commerce; le ballon est fermé par un bouchon muni d'un tuhe abducteur, et portant en outre un tube de sûreté, dit *tube en S* (*fig.* 61); si en effet le tube abducteur venait à se boucher, la pression augmenterait à l'intérieur du ballon, mais le gaz soulevant la colonne liquide qui se trouve dans la courbure de l'S s'échapperait par le tube, et une explosion ne serait pas à craindre.

L'appareil étant ainsi disposé, il n'y a plus qu'à chauffer doucement le ballon pour que le chlore se dégage; on le recueille sur l'eau, qui n'en dissout que peu. Quand on veut l'avoir sec, on ne peut pas opérer sur le mercure qu'il attaque; dans ce cas, après avoir fait passer le gaz dans des flacons ou des éprouvettes remplis de matières dessé-

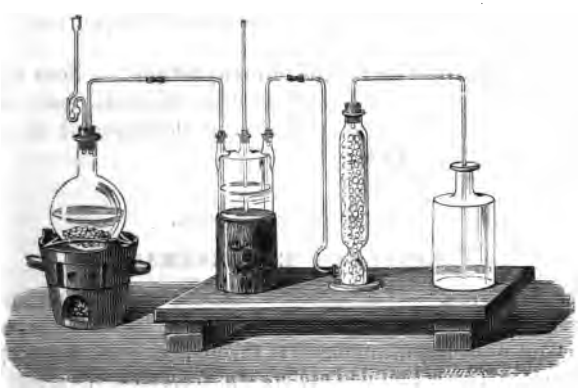


Fig. 62. — Préparation du chlore sec.

chantes (**438**, **461**), on se borne à faire arriver l'extrémité du tube abducteur au fond d'un flacon plein d'air; le chlore, plus lourd que ce gaz, le déplace peu à peu, et remplit le flacon à sa place (*fig.* 62).

300. Action des sulfures. — Les sulfures ont sur l'acide chlorhydrique une action analogue à celle des oxydes; beaucoup d'entre eux

sont décomposés en donnant un chlorure et de l'acide sulfhydrique. On on a par exemple :

$$FeS + HCl = FeCl + HS + (41 + 2,3 - 11,9 - 22) \text{ calories}$$

$q = +9,4$ calories; aussi, quand on fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec sur du protosulfure de fer légèrement chauffé, on obtient du protochlorure de fer et de l'acide sulfhydrique.

La réaction s'effectue encore en présence de l'eau ; on a :

$$FeS + HCl \textit{ dissous} = FeCl \textit{ dissous} + HS \textit{ dissous} + (50 + 4,6 - 11,9 - 39,3) \text{ calories.}$$

301. *Préparation de l'acide sulfhydrique.* — La décomposition des sulfures par l'acide chlorhydrique fournit un bon moyen de préparer l'acide sulfhydrique :

1° On opère avec le sulfure de fer et de l'acide chlorhydrique, en se servant de l'appareil que nous avons décrit, au sujet de la préparation de l'hydrogène (**292**). Le sulfure de fer est introduit dans un flacon à 2 tubulures avec de l'eau ; l'une des tubulures porte un tube de dégagement, l'autre un tube à entonnoir par lequel on verse de l'acide chlorhydrique, et le gaz acide sulfhydrique se dégage aussitôt ; on le recueille sous des éprouvettes.

2° On obtient un dégagement continu en se servant de l'appareil décrit (**293**). Il suffit d'y remplacer le zinc par des morceaux de protosulfure de fer ; le dégagement s'effectue comme lorsqu'il s'agit de l'hydrogène.

302. Préparation de l'acide chlorhydrique. — Nous avons dit qu'il se forme par union directe de ses deux éléments, mais on ne le prépare pas ainsi ; on l'obtient en général en décomposant un chlorure par l'acide sulfurique (**474**).

IV. — MÉTAUX ET AZOTE.

AZOTURES EN GÉNÉRAL.

303. Azotures. — Les azotures métalliques sont presque tous des composés très instables, et généralement ils ne se forment pas en unissant directement un métal et l'azote ; ce sont des corps sans importance, à l'exception de l'*azoture d'hydrogène*.

AZOTURE D'HYDROGÈNE ou AMMONIAQUE. — AzH^3.

Équivalent en poids = 17. Équivalent en volume = 4.

304. — Le *gaz ammoniac* a été découvert en 1612 par Kunckel ; il a été analysé en 1785 par Berthollet.

Le gaz ammoniac peut être obtenu directement en unissant l'azote et l'hydrogène ; si l'on dirige dans un tube chauffé au rouge sombre un

mélange de ces deux corps pris en proportions convenables, il se forme un peu de gaz ammoniac ; on a en effet :

$$Az + 3H = AzH^3 + 12,2 \text{ calories};$$

mais il ne s'en forme que peu, car, le nombre 12,2 étant assez faible, le gaz ammoniac se décompose facilement quand on le chauffe, et il n'en échappe qu'une petite quantité à la décomposition.

La combinaison de l'azote et de l'hydrogène a lieu aussi sous l'influence des étincelles électriques, mais cette étincelle qui est très chaude décompose une partie de l'ammoniaque formée ; les deux réactions inverses sont donc possibles, et bientôt les proportions dans le mélange gazeux sont telles que l'étincelle décompose autant d'ammoniaque qu'elle en forme. Dès lors l'équilibre est atteint et toute réaction cesse d'avoir lieu.

305.— L'ammoniaque est à la température ordinaire un gaz incolore d'une odeur vive et piquante qui provoque les larmes, d'une saveur âcre et caustique. Il produit l'inflammation des muqueuses et agit comme un poison violent ; il bleuit la teinture de tournesol rouge, d'où le nom, qu'on lui donne parfois, d'*alcali volatil*.

306. Liquéfaction. — Il se liquéfie à — 40° sous la pression atmosphérique, ou à 10° sous la pression de 6 atmosphères ; cette liquéfaction s'opère sans difficulté comme il suit :

On fait passer du gaz ammoniac dans un tube de verre contenant du

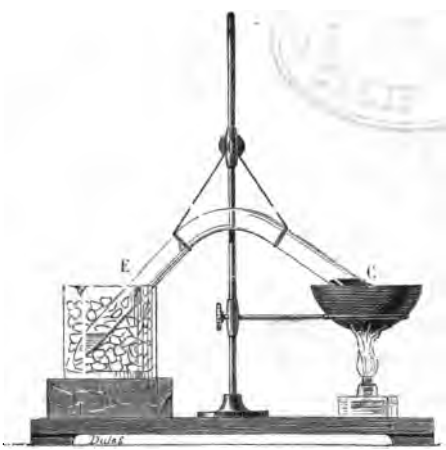


Fig. 63. — Liquéfaction du gaz ammoniac.

chlorure de calcium, qui l'absorbe en donnant un composé, $CaCl,4AzH^3$, blanc et pulvérulent. On introduit cette substance dans une branche C

d'un tube en V (*fig.* 63), puis on ferme l'autre branche E, et on chauffe la partie qui renferme la combinaison de chlorure et d'ammoniaque. Celle-ci se décompose, le gaz ammoniac se dégage, sa pression dans le tube arrive à dépasser 6 atmosphères, et si l'on a plongé la branche vide dans de l'eau à 10°, il va s'y condenser sous la forme d'un liquide incolore, transparent, dont la densité est 0,7, et qui bout à 34°, sous la pression d'une atmosphère.

Quand on laisse refroidir l'appareil, le chlorure de calcium réabsorbe peu à peu l'ammoniaque, et le tube peut servir indéfiniment pour en montrer la liquéfaction.

Le gaz ammoniac se solidifie en une masse cristalline incolore quand on le refroidit à — 75°.

307. Densité. — L'ammoniaque est formée de 1 équivalent d'azote et de 3 d'hydrogène, ce qui fait 2 volumes du premier et 6 du second de ces gaz. D'après la loi de Gay-Lussac (**180**), la combinaison se fait avec condensation de moitié, donc AzH^3 représente 4 volumes ; le volume d'équivalent étant 4, on aura la densité de ce gaz par la relation :

$$D = 8,5 \times 0,0692 = 0,65$$

et 1 litre pèse :

$$1^{gr},3 \times 0,65 = 0^{gr},84$$

308. Solubilité. — Le gaz ammoniac est excessivement soluble dans l'eau qui, à 0°, en dissout 1147 fois son volume. On montre cette solubilité en plaçant dans une terrine une éprouvette remplie de ce gaz et reposant sur du mercure contenu dans une soucoupe, puis on verse de l'eau dans la terrine de manière à recouvrir le mercure et on soulève l'éprouvette ; au moment où l'eau y pénètre elle dissout instantanément le gaz ammoniac et s'élance avec une telle vitesse que le choc produit contre les parois les brise le plus souvent.

Fig. 64.— Solubilité du gaz ammoniac dans l'eau.

On peut aussi remplir de gaz ammoniac un flacon A de 2 ou 3 litres, et le fermer avec un bon bouchon de liège portant un tube effilé à son extrémité supérieure et bouché par en bas (*fig.* 64). Si l'on plonge cette extrémité B dans l'eau, puis qu'on la brise, le liquide dissolvant le gaz

ammoniac monte peu à peu dans le tube, arrive à l'extrémité supérieure effilée, dissout tout à coup une partie du gaz du flacon, et alors la pression diminuant à l'intérieur de celui-ci, l'eau s'y précipite en formant une gerbe qui le remplit en quelques instants. Si au lieu d'eau pure on se sert d'une liqueur colorée par de la teinture de tournesol rougie, elle devient bleue dès qu'elle pénètre dans le flacon rempli de gaz alcalin.

309. — Le gaz ammoniac en se dissolvant dans l'eau dégage de la chaleur

$$Az + 3H = AzH^3 \textit{ dissous} + 21 \text{ calories},$$

la transformation de AzH^3 gaz en AzH^3 dissous dégage donc:

$$21 - 12{,}2 = 8{,}8 \text{ calories};$$

Aussi, quand dans une éprouvette pleine d'ammoniaque et placée sur le mercure, on introduit un morceau de glace, celui-ci fond rapidement en dissolvant le gaz, et le métal remplit l'éprouvette.

La dissolution aqueuse d'ammoniac, ou *ammoniaque liquide*, est constamment employée à la place du gaz, car elle est d'un maniement bien plus facile. Elle se prépare à l'aide d'un appareil de Woulf (**287**); mais comme la solution ammoniacale est plus légère que l'eau, on fait arriver les tubes qui amènent le gaz dans les flacons, jusqu'au fond du liquide ; l'ammoniac se dissout, la solution plus légère monte à la surface et elle est remplacée au fond par de l'eau qui se sature ainsi peu à peu.

310. *Appareil Carré.* — La solution d'ammoniaque laisse dégager son gaz dans le vide, ou quand on la chauffe; c'est sur cette propriété qu'est fondé l'appareil Carré, usité pour fabriquer artificiellement de la glace.

Cet instrument se compose d'un cylindre métallique A*a* (*fig.* 65, 66) aux trois quarts rempli d'une solution saturée de gaz ammoniac, et communiquant par un tube *b*F avec un récipient FB dont la forme est celle d'un tronc de cône à double paroi présentant une cavité à son intérieur.

On commence par chauffer A*a* dans un fourneau (*fig.* 65), la solution aqueuse perd son gaz, qui va dans l'espace annulaire du récipient FB, où bientôt sa pression est suffisante pour qu'il s'y liquéfie; le dégagement gazeux est terminé quand un thermomètre *a*, plongé dans le cylindre A, marque 130 degrés. On met alors dans la partie creuse du récipient FB, un vase de fer-blanc DE contenant l'eau qu'on veut solidifier, puis on plonge A dans un baquet d'eau froide (*fig.* 66); l'ammoniaque liquéfiée en BF se vaporise peu à peu et va se redissoudre en A, mais comme pour se vaporiser elle absorbe une notable quantité de chaleur qu'elle ne peut emprunter qu'à l'eau placée au milieu de FB, ce liquide se refroidit peu à peu, et bientôt il se solidifie. En

entourant le vase BF de flanelle, il garde pendant une heure une température de —30°, et quand l'opération est terminée, tout le gaz ammoniac s'est redissous en A, de telle sorte que l'appareil est prêt à servir de nouveau.

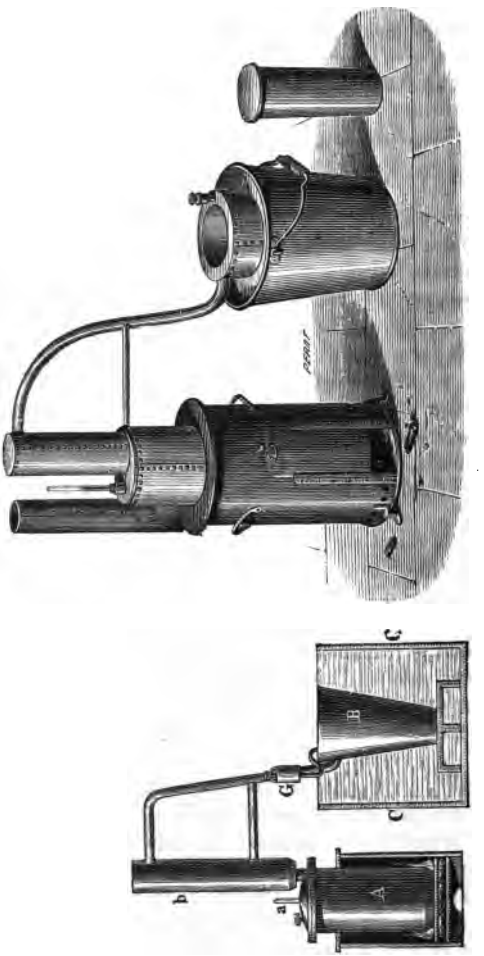


Fig. 65. — Appareil Carré pour la fabrication de la glace. — Chauffage.

En brûlant 1 kilogr. de charbon, on obtient de cette manière 3 kilog. de glace environ.

311. Combinaisons avec l'eau. — Le gaz ammoniac s'unit

à l'eau pour former un composé AzH^3,HO ou AzH^4O qui se comporte dans toutes les circonstances comme l'oxyde d'un métal composé AzH^4 auquel on donne le nom d'*Ammonium*. Le corps AzH^4O présente une

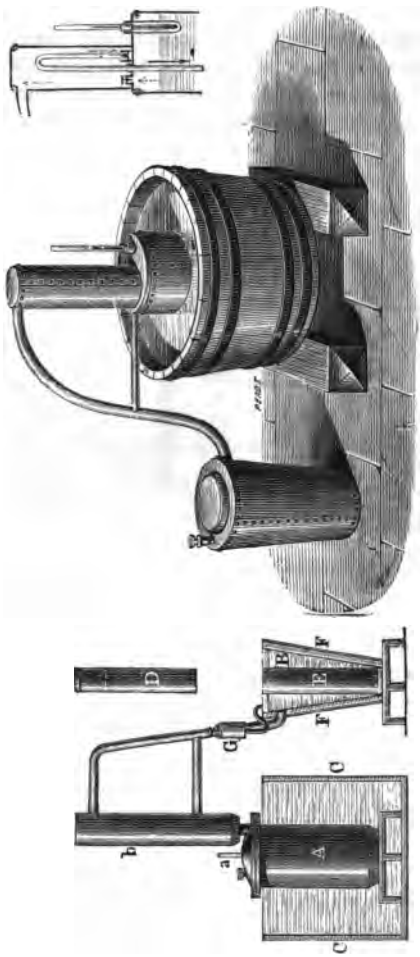


Fig. 66. — Appareil Carré pour la fabrication de la glace. — Refroidissement.

grande importance, en toute occasion il se conduit comme la potasse, et les combinaisons qu'il forme en s'unissant à d'autres substances sont entièrement analogues aux produits que donne la potasse, mise en présence des mêmes réactifs.

L'oxyde AzH^4O n'a pas été isolé, mais si, après avoir saturé de l'eau avec du gaz ammoniac, à basse température, on plonge cette solution dans un mélange réfrigérant, elle se prend en une masse d'aiguilles brillantes qui contiennent $AzH^3,2HO$ ou AzH^4O,HO, composé qui correspond à l'hydrate de potasse KO,HO.

312. Action des métaux.—Ils décomposent le gaz ammoniac avec l'aide de la chaleur; si dans un tube de porcelaine BB plein de fils de cuivre par exemple, et chauffé au rouge dans un fourneau à réverbère (*fig.* 67), on fait passer un courant de gaz ammoniac, il se forme

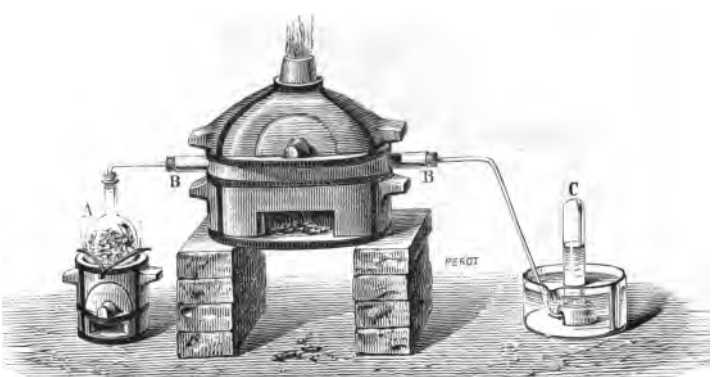


Fig. 67. — Décomposition de l'ammoniaque par le cuivre.

de l'hydrogène et de l'azoture de cuivre; mais à la température du fourneau cet azoture est détruit en azote et en métal, et en effet celui-ci change de structure et devient cassant, tandis qu'il se dégage un mélange de 2 volumes d'azote pour 6 d'hydrogène.

Avec le fer au lieu de cuivre, on obtient un résultat analogue.

313. Action de l'oxygène. — Un mélange d'oxygène et de gaz ammoniac ne donne lieu à aucune réaction à la température ordinaire, mais si l'on fait intervenir une flamme ou une étincelle électrique, il y a détonation avec formation d'eau et d'azote :

$$AzH^3 + 3O = 3HO + Az + (3 \times 29{,}1 - 12{,}2) \text{ calories}$$

$q = 87{,}3 - 12{,}2 = 75{,}1$ calories; la réaction est donc fortement exothermique. Lors même que l'oxygène est en grand excès, il ne se combine pas à l'azote dans ces conditions; nous verrons en effet plus loin (**393**) que tous les composés de l'azote et de l'oxygène sont endothermiques et par suite facilement décomposables par la chaleur; ils seraient donc détruits par l'élévation de température dû au dégagement de 75,1 calories.

Si l'on fait arriver le gaz ammoniac par un tube effilé dans un flacon plein d'oxygène et si, au moment où on l'approche de l'orifice de ce flacon, on le met en contact avec une allumette enflammée, le jet d'ammoniac prend feu et brûle avec une flamme jaune en donnant de l'azote et de l'eau.

314. Action du charbon. — Le charbon poreux absorbe très facilement le gaz ammoniac; ainsi le charbon de bois à 0° en retient environ 90 fois son volume. Pour le démontrer, on prend un morceau de charbon de bois, on le porte au rouge pour chasser l'humidité et l'air qu'il a pu condenser, et on l'éteint sous le mercure pour le refroidir sans qu'il réabsorbe de l'air, puis on l'introduit dans une éprouvette remplie d'ammoniac et renversée sur le mercure; le charbon absorbe très rapidement le gaz, et le liquide monte jusqu'au haut de l'éprouvette. Il suffit d'ailleurs de chauffer le charbon ainsi saturé d'ammoniac, ou de le mettre dans le vide, pour lui faire abandonner le gaz qu'il avait condensé.

315. Action du chlore. — Le chlore décompose l'ammoniac en donnant de l'azote et de l'acide chlorhydrique :

$$AzH^3 + 3Cl = 3HCl\ gaz + Az + (3 \times 22 - 12{,}2)\ \text{calories}$$

la réaction est fortement exothermique, aussi lorsqu'on mélange les deux gaz elle a lieu avec dégagement de lumière.

En présence de l'eau cette décomposition a encore lieu, car on a :

$$AzH^3\ dissous + 3Cl = 3HCl\ dissous + Az + (3 \times 39{,}3 - 21)\ \text{calories}$$

il suffit en effet de verser un peu d'eau de chlore dans une solution d'ammoniaque pour qu'immédiatement des bulles d'azote se dégagent de tous les points de la liqueur.

316. Action de l'acide chlorhydrique. — Ces deux gaz s'unissent à volumes égaux, et par suite à équivalents égaux, puisqu'ils ont même équivalent (tous deux 4) en volume; comme l'ammoniaque sature l'acide et se conduit ici comme une base, on donne, au corps qui se forme le nom de *chlorhydrate d'ammoniaque* ou de *chlorure d'ammonium :*

$$AzH^3\ gaz + HCl\ gaz = AzH^3,HCl\ solide + (76{,}7 - 12{,}2 - 22)\ \text{calories}$$

$q = 76{,}7 - 12{,}2 - 22 = 42{,}5$ calories, nombre considérable; aussi, quand on mélange une quantité un peu notable des deux gaz, la réaction a lieu avec dégagement de lumière, et il se forme une poudre blanche, constituée par des petits cristaux microscopiques de chlorhydrate d'ammoniaque.

La formation de cette poudre blanche comme produit de l'union des deux gaz fait de chacun d'eux un réactif sensible de l'autre. Si, en effet, on approche d'un vase contenant de l'ammoniaque une baguette

de verre préalablement trempée dans l'acide chlorhydrique, on voit immédiatement apparaître une fumée blanche épaisse de chlorhydrate d'ammoniaque. La même chose a lieu quand d'un vase contenant de l'acide chlorhydrique on approche une baguette imprégnée d'ammoniaque.

317. — La combinaison a lieu aussi en présence de l'eau :

$$AzH^3 \textit{ dissous} + HCl \textit{ dissous} = AzH^3,HCl \textit{ dissous} + (72,7 - 21 - 39,3) \text{ calories}$$

$q = 72,7 - 21 - 39,3 = 12,4$ calories ; aussi, quand on mélange deux dissolutions contenant, l'une 17 grammes d'ammoniaque, l'autre 36gr,5 d'acide chlorhydrique, la température s'élève beaucoup, et, en évaporant la liqueur, on obtient un résidu de chlorhydrate d'ammoniaque cristallisé.

318. — Cette facile combinaison de l'ammoniaque avec l'acide chlorhydrique complique un peu les réactions précédemment étudiées (**315**) entre le chlore et l'ammoniaque ; nous avons dit, en effet, qu'il se forme de l'acide chlorhydrique, mais cet acide se combine immédiatement à l'ammoniaque non décomposée, de sorte qu'en réalité il se forme non pas de l'acide chlorhydrique, mais du chlorhydrate d'ammoniaque. On a donc en mélangeant les gaz secs, l'ammoniaque étant en excès :

$$4AzH^3 + 3Cl = Az + 3(AzH^3,HCl) + (3 \times 76,7 - 4 \times 12,2) \text{ calories}$$

$= 3 \times 76,7 - 4 \times 12,2 = 181,3$ calories ; la formation du chlorhydrate d'ammoniaque a donc pour effet de rendre la réaction bien plus exothermique ; aussi, quand dans un flacon plein de chlore on fait arriver par un tube effilé un jet de gaz ammoniac, il s'enflamme de lui-même, et le flacon se remplit de fumées blanches de chlorhydrate d'ammoniaque.

319. — De même en présence de l'eau :

$$4AzH^3 \textit{ dissous} + 3Cl = Az + 3(AzH^3,HCl) \textit{ dissous} + (3 \times 72,7 - 4 \times 21) \text{ calories}$$

$Q = 3 \times 72,7 - 4 \times 21 = 134,1$ calories ; on voit que la formation du chlorhydrate d'ammoniaque rend, ici encore, la réaction très fortement exothermique et, par suite, très facile à effectuer à la température ordinaire. Il suffit, en effet, de verser de l'eau de chlore dans une solution d'ammoniaque en excès pour que l'azote se dégage immédiatement, et c'est là un des moyens employés pour préparer ce gaz.

320. *Préparation de l'azote.* — Un ballon, à moitié rempli d'une solution d'ammoniaque, est fermé par un bouchon muni de 2 trous ; l'un d'eux porte un tube abducteur qui se rend sous une éprouvette pleine d'eau, l'autre laisse passer un tube de verre qui descend jusqu'au fond du ballon et par lequel on y fait arriver lentement un courant de chlore. A mesure que ce gaz arrive, la réaction ci-dessus indi-

quée a lieu, et il se forme de l'azote qui se dégage par le tube abducteur, et qu'on recueille dans l'éprouvette.

321. Action de l'acide sulfhydrique. — Il se comporte comme l'acide chlorhydrique ; un équivalent de gaz ammoniac se combine avec un d'acide sulfhydrique pour donner un corps solide, blanc, le sulfhydrate d'ammoniaque.

Il se forme également une seconde combinaison renfermant 2 équivalents d'hydrogène sulfuré, pour un de gaz ammoniac :

$$2HS\ gaz + AzH^3\ gaz = AzH^3,2HS\ solide + (42,4 - 2 \times 2,3 - 12,2)\ \text{calories},$$

$Q = 42,4 - 2 \times 2,3 - 12,2 = 25,6$ calories ; aussi suffit-il de mélanger les deux gaz à la température ordinaire pour que la combinaison s'effectue, en donnant des cristaux de bisulfhydrate d'ammoniaque.

322. Préparation. — L'ammoniaque se retire précisément du chlorhydrate d'ammoniaque, que l'on rencontre en abondance dans l'industrie ; il suffit de le chauffer avec un oxyde métallique, pour que, par une double décomposition, il se forme de l'eau, un chlorure et de l'ammoniaque. Habituellement on se sert de la chaux, qui est l'oxyde le plus commun et le plus facile à se procurer ; on a :

$$CaO + AzH^3,HCl = CaCl + HO + AzH^3 + (85,1 + 34,5 + 12\ 2 - 66 - 76,7)\ \text{calories}$$

Ici, $Q = -10,9$ calories est négatif ; mais l'eau et le chlorure de calcium qui se forment se combinent à la chaux en excès en dégageant de la chaleur, qui vient s'ajouter à celle qui accompagne la formation de système du second membre, et grâce à laquelle Q devient positif ; en tenant compte de ces actions secondaires, la réaction du chlorhydrate d'ammoniaque sur la chaux est exothermique et peut s'effectuer même à la température ordinaire.

Pour faire cette opération, on introduit dans un ballon (*fig.* 68) un

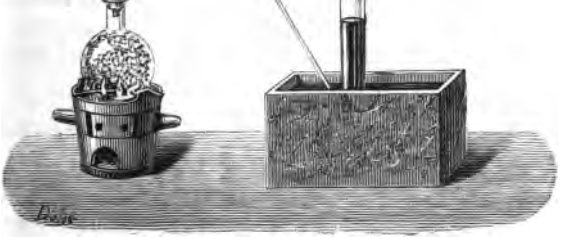


Fig. 68. — Préparation du gaz ammoniac.

mélange de chaux et de chlorhydrate d'ammoniaque préalablement pulvérisés, pour bien mettre les deux corps en contact, on remplit le ballon

de chaux vive, afin d'absorber l'eau qui se dégage, et on le ferme avec un bouchon muni d'un tube abducteur. On chauffe doucement et le gaz ammoniac se dégage ; on le recueille dans des éprouvettes placées sur le mercure.

V. — MÉTAUX ET PHOSPHORE.

PHOSPHURES EN GÉNÉRAL.

323. Phosphures. — Le phosphore peut se combiner directement avec un certain nombre de métaux pour donner des phosphures ; ce sont des corps solides, quelquefois cristallisés, comme les phosphures de zinc et d'étain, par exemple ; ils ont été peu étudiés.

PHOSPHURE D'HYDROGÈNE — PhH^3.

Équivalent en poids = 34. Équivalent en volume = 4.

324. — Le phosphore et l'hydrogène s'unissent en plusieurs proportions, et donnent trois phosphures : un solide, Ph^2H ; un liquide, PhH^2 ; et un gaz, PhH^3 ; le dernier est le plus important de ces composés.

325. Phosphure gazeux. — Le phosphure gazeux d'hydrogène a été découvert, en 1793, par Gengembre. C'est un composé faiblement exothermique qui ne se forme pas par l'union directe de ses éléments ; on a :

$$Ph\ \textit{solide} + 3H\ \textit{gaz} = PhH^3\ \textit{gaz} + 11{,}6 \text{ calories.}$$

Le phosphure d'hydrogène est, dans les conditions ordinaires de température et de pression, un gaz incolore, d'une odeur alliacée désagréable et très persistante ; quand on le comprime fortement, il se liquéfie ; il est irrespirable et vénéneux.

326. Densité. — Ce gaz est formé de 1 équivalent ou 1 volume de phosphore, combiné avec 3 équivalents ou 6 volumes d'hydrogène ; il se forme dans cette combinaison 4 volumes de phosphure d'hydrogène, on a donc pour sa densité :

$$D = 0{,}0692 \times 17 = 1{,}18 ;$$

1 litre pèse par conséquent

$$1{,}3 \times 1{,}18 = 1^{gr}{,}53.$$

327. Solubilité. — Le phosphure d'hydrogène est très peu soluble dans l'eau, qui n'en dissout que le huitième de son volume ; 1 litre en retient donc environ 125 centimètres cubes.

328. Action de la chaleur. — Le phosphure d'hydrogène se formant avec un faible dégagement de chaleur est un corps peu stable ; si, en effet, on le dirige dans un tube chauffé au rouge, il se décompose en ses éléments, phosphore et hydrogène. Si l'on fait passer dans ce

gaz une série d'étincelles électriques, on voit apparaître immédiatement des vapeurs de phosphore, et au bout de 4 ou 5 minutes sa décomposition est complète.

329. Action des métaux. — Les métaux chauffés au contact de ce gaz le décomposent, il se dégage de l'hydrogène, et il se forme un phosphure métallique quand la production de ce dernier dégage plus de chaleur que celle du phosphure d'hydrogène.

330. Action de l'oxygène. — L'oxygène ne décompose pas le phosphure d'hydrogène à la température ordinaire, mais pour que l'oxydation ait lieu, il suffit de chauffer à 100° le mélange des deux gaz; aussi le phosphure d'hydrogène, au contact d'un corps enflammé, prend feu dans l'oxygène ou dans l'air, et brûle avec une flamme très brillante; cela tient à ce que, 1° le phosphore, en s'oxydant, se change en acide phosphorique, corps solide qui devenant incandescent dans la flamme lui donne de l'éclat (**237**, **238**); 2° on a :

$$PhH^3 + 8O = 3HO + PhO^5 + (3 \times 29{,}1 + 181{,}9 - 11{,}6) \text{ calories}$$

$Q = 87{,}3 + 181{,}9 - 11{,}6 = 257{,}6$; cette grande quantité de chaleur dégagée explique la température élevée de la flamme du phosphure d'hydrogène, et par suite de l'acide phosphorique solide qu'elle renferme.

331. Action de l'acide chlorhydrique. — Le phosphure d'hydrogène peut se combiner à l'acide chlorhydrique, et donner un corps solide blanc PhH^3,HCl analogue au chlorhydrate d'ammoniaque.

332. Phosphure liquide. — Il a pour formule PhH^2. C'est un liquide jaunâtre, très instable, et qui se décompose par la plus légère élévation de température; il est très difficile de l'obtenir pur, et il prend feu au contact de l'oxygène ou de l'air; sa chaleur de formation n'a pas été mesurée.

333. Préparation. — Le phosphure gazeux d'hydrogène se produit quand on décompose par l'eau certains phosphures métalliques. On se sert, en général, du phosphure de calcium $PhCa^2$[1]; celui-ci, au contact de l'eau, se décompose en effet en donnant du phosphure liquide et de la chaux,

$$PhCa^2 + 2HO = 2CaO + PhH^2 + q \text{ calories}$$

mais l'eau et la chaux qui s'est formée détruisent immédiatement le phosphure liquide en donnant du phosphure gazeux et un sel de chaux (hypophosphite $CaO,2HO,PhO$).

$$4PhH^2 + CaO + 3HO = (CaO,2HO,PhO) + 3PhH^3 + q' \text{ calories}$$

1. Quand on fait passer des vapeurs de phosphore sur des fragments de chaux portés au rouge, on obtient un mélange de phosphate de chaux et de phosphure de calcium $PhCa^2$ qu'on emploie dans la préparation du phosphure gazeux d'hydrogène en place de phosphure de calcium pur; le phosphate de chaux n'intervient en aucune manière dans la réaction.

L'opération se fait avec un flacon à deux tubulures (*fig.* 69), dont l'une porte un tube de dégagement qui se rend sous une éprouvette remplie d'eau, et l'autre un large tube droit fermé à la partie supérieure par un bouchon. On remplit le flacon aux trois quarts avec de l'eau, et on y tomber laisse par le tube droit quelques morceaux de phosphure de calcium ; en arrivant au contact du liquide, cette matière se décompose, et le phosphure gazeux d'hydrogène qui se dégage se rend par le tube abducteur dans l'éprouvette destinée à le recueillir.

334. — Le phosphure liquide PhH^3 n'est jamais totalement décomposé dans ces circonstances, et il en reste une très petite quantité dont la vapeur se mêle au phosphure gazeux. Or, comme on l'a dit, ce phosphure liquide, très instable, s'enflamme à la température ordinaire dans l'oxygène ou dans l'air, et il en est de même de sa vapeur ; si donc

Fig. 69. — Préparation du phosphure gazeux d'hydrogène.

Fig. 70. — Préparation du phosphure gazeux spontanément inflammable.

le phosphure gazeux en contient une petite quantité, celle-ci prend feu au contact de l'oxygène, brûle en dégageant de la chaleur, et la combustion se communique au phosphure gazeux. Il en résulte que lorsque ce dernier contient des traces de vapeur de phosphure liquide, il s'enflamme au contact de l'oxygène ou de l'air, à la température ordinaire, et c'est ce qui arrive quand on décompose le phosphure de calcium par l'eau ; le gaz qui se produit dans ces conditions est *spontanément inflammable*.

On s'en assure en laissant tomber dans un verre d'eau quelques fragments de ce phosphure, on voit les bulles de gaz se dégager et, dès qu'elles arrivent à la surface du liquide, elles s'enflamment et donnent de belles couronnes de fumée blanche, formées par de l'acide phosphorique en poussière solide extrêmement divisée (*fig.* 70)

335. — On se débarrasse complètement du phosphure liquide en remplaçant, dans la préparation du phosphure gazeux, l'eau par de l'acide chlorhydrique; il se produit du chlorure de calcium au lieu de chaux, et le phosphure liquide est complètement décomposé par la liqueur acide; il en résulte que le phosphure gazeux qui se dégage, ne retenant pas de vapeur de phosphure liquide, ne s'enflamme pas à la température ordinaire quand on le mêle avec de l'oxygène ou avec de l'air.

VI. — MÉTAUX ET CARBONE.

336. — Le carbone se combine difficilement avec les métaux; les seuls carbures bien connus sont ceux de fer et ceux d'hydrogène.

CARBURES DE FER.

Les combinaisons de fer et de carbone portent le nom de *fontes* et d'*aciers*.

337. Fontes. — Les *fontes* sont des combinaisons de fer et de carbone qui retiennent environ 5 centièmes de ce dernier corps; la fonte se produit dans les hauts fourneaux où le fer se trouve chauffé à très haute température en contact avec du charbon incandescent. C'est une matière qui fond bien plus facilement que le fer (vers 1200°), mais elle est plus cassante que lui; elle se prête très bien au moulage, car, augmentant de volume au moment où elle se solidifie, tout comme la glace, elle pénètre dans les détails les plus fins du moule qu'il s'agit de reproduire.

La fonte se laisse aisément forer, limer et couper; on l'emploie à une foule d'usages : pièces de machines, ustensiles de cuisine, tuyaux de conduite pour les eaux, etc., etc.

338. Fonte grise. — La fonte, refroidie lentement, a une couleur qui varie du gris noir au gris clair, elle est grenue et se laisse travailler avec facilité; elle fond à 1200° en devenant très fluide et elle se prête à merveille au moulage; sa densité varie entre 6,8 et 7,0 : elle porte le nom de *fonte grise*.

339. Fonte blanche. — Si elle a été brusquement refroidie, ses propriétés se trouvent considérablement modifiées; sa couleur est argentine, d'où le nom de *fonte blanche* qu'on lui donne; sa cassure est brillante et lamelleuse, la lime ne l'attaque qu'avec difficulté et elle se brise très facilement; elle fond vers 1100° en restant toujours pâteuse et ne convient pas pour le moulage; sa densité varie de 7,4 à 7,8.

340. Acier. — L'*acier* est un carbure de fer bien moins riche en carbone que la fonte, car il n'en retient que de 7 à 15 millièmes; on le fabrique avec du fer pur que l'on combine avec du carbone, ou avec de la fonte à laquelle on enlève une partie du sien. L'acier est blanc, brillant, et susceptible de prendre un beau poli; il fond à température

plus haute que la fonte, mais plus basse que le fer; il est plus dur que ce dernier, moins ductile, et malléable à chaud comme à froid.

Si on le *trempe*, c'est-à-dire si, après l'avoir chauffé au rouge, on le refroidit très brusquement en le plongeant dans l'eau, le mercure, ou l'huile, il devient élastique, très dur et très cassant, propriétés qu'on lui fait perdre en le *recuisant*, c'est-à-dire en le chauffant progressivement; l'acier trempé est tellement dur qu'il raye le verre, et que la lime est sans action sur lui.

L'acier trempé et poli que l'on recuit, prend, quand on le porte à diverses températures, différentes couleurs dues à une oxydation superficielle; il devient jaune à 230°, pourpre à 250°, violet à 260°, bleu à 320°; chauffé au rouge et lentement refroidi, il perd les effets de la trempe, devient ductile et malléable comme le fer, et facile à limer. En s'appuyant sur ces colorations, on peut chauffer de l'acier à un degré déterminé, et lui laisser la dureté qui convient à l'usage particulier auquel on le destine; on recuit au jaune les instruments d'acier destinés à travailler le fer, au pourpre les couteaux, au violet et au bleu les ressorts de montre, au bleu noir les scies fines et les forets.

L'acier est attirable à l'aimant comme le fer, mais il conserve les propriétés magnétiques qu'il prend au contact d'un aimant, quand on retire celui-ci, tandis que dans ces conditions le fer perd celles qu'il avait acquises sous son influence.

341. — L'acier sert à faire des aiguilles, des burins, des scies, des limes, des outils tranchants, des ressorts, etc. Avec des masses d'acier fondu on façonne des canons, des organes de machines, etc.; réduit en plaques plus ou moins épaisses, on l'emploie au blindage des navires, à la fabrication de la tôle d'acier, etc.

CARBURES D'HYDROGÈNE.

I. — CARBURES D'HYDROGÈNE EN GÉNÉRAL.

342. — Les composés formés par l'union du carbone avec l'hydrogène sont des corps tantôt solides, tantôt liquides, parfois gazeux, dont on rencontre un certain nombre dans la nature; telles sont les huiles de pétrole, de nombreuses essences comme celles de rose, de citron, de térébenthine, de thym, de girofle, de laurier, d'orange, de camomille, de genièvre, etc.; le caoutchouc, la gutta-percha, etc.

Les carbures d'hydrogène sont excessivement nombreux, et, pour les distinguer les uns des autres, on leur a donné des noms particuliers, qui quelquefois rappellent leur origine, mais qui n'ont pas été formés d'après les règles de la nomenclature. Ils sont les uns endothermiques, les autres exothermiques, et ils se décomposent totalement en charbon et en hydrogène quand on les porte à une température suffisamment élevée. Chauffés au contact de l'oxygène, tous brûlent en pro-

duisant de l'eau et une combinaison oxygénée du carbone, l'acide carbonique (**372**).

Nous étudierons seulement les 3 carbures les plus simples; leurs propriétés nous donneront un aperçu de celles qui caractérisent le groupe des carbures d'hydrogène en général.

II. — ACÉTYLÈNE — C^4H^2.

Équivalent en poids = 26. Équivalent en volume = 4.

343. — L'acétylène a été découvert par Davy et étudié par M. Berthelot; c'est un gaz incolore, d'une odeur particulière (celle du gaz d'éclairage). M. Cailletet a pu le liquéfier à 0° sous la pression de 50 atmosphères. Il est peu soluble dans l'eau, qui en retient environ son volume à 15°.

344. Préparation. — L'acétylène ne se forme pas directement, car c'est un corps endothermique. On a en effet :

$$4C + 2H = C^4H^2 - 61,1 \text{ calories.}$$

Il se produit quand on fait intervenir l'énergie électrique.

M. Berthelot l'a obtenu en faisant passer un courant d'hydrogène

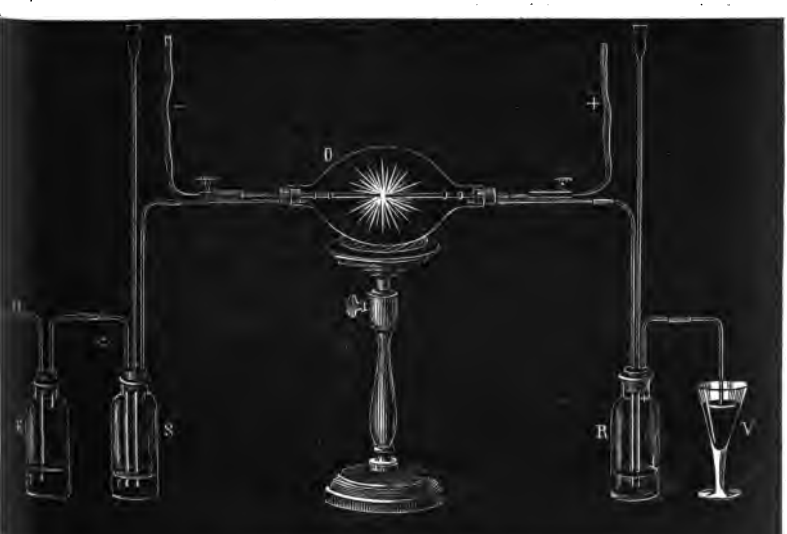


Fig. 71. — Formation de l'acétylène par combinaison du charbon avec l'hydrogène sous l'influence de l'arc électrique.

pur et sec dans un ballon de verre bitubulé O, dont les tubulures sont munies de bouchons; ceux-ci portent des tubes de verre par lesquels

on fait passer le courant gazeux, et soutiennent deux tiges pointues de charbon entre lesquelles on fait jaillir l'arc d'une très forte pile. Sous l'influence de l'énergie électrique la combinaison du charbon et de l'hydrogène s'effectue, et il sort du ballon un mélange d'acétylène avec de l'hydrogène en excès (*fig.* 66).

345. Décomposition de l'acétylène. — Les corps endothermiques sont en général faciles à décomposer, et nous avons dit (55) que dans certains cas leur destruction peut s'effectuer avec une véritable explosion ; celle-ci est due à la très haute température déterminée par la mise en liberté de toute la chaleur absorbée au moment de la combinaison, quand la décomposition du corps a lieu en un temps très court. Mais il n'en est pas toujours ainsi ; certains composés endothermiques se décomposent, mais sans faire explosion, sous l'action de la chaleur ou des étincelles électriques ; ils sont capables, au contraire, de détoner, quand on les soumet à un choc violent, tel que celui que détermine la chute d'un mouton, ou celui que produit la détonation d'une capsule de fulminate de mercure ; en effet, cette dernière en détonant dans son propre volume produit, d'après les déterminations de M. Berthelot, une pression d'environ 27 000 kilogrammes par centimètre carré de surface.

346. Action de la chaleur. Benzine. — Or, l'acétylène est précisément le type de ces corps endothermiques ; si on l'expose à l'action de la chaleur, il se condense tout d'abord en une substance qui, sous le même volume, contient trois fois plus de matière. On s'en assure en introduisant de l'acétylène dans une cloche courbe placée sur le mercure (*fig.* 72), et chauffant la partie recourbée vers 400° avec une lampe à alcool ; le gaz disparaît peu à peu, et quand l'appareil est refroidi, le mercure monte dans la cloche où l'on ne trouve plus que des gouttes d'un liquide formé par de l'acétylène tri-condensé ou *benzine*, dont la formule est :

$$C^{12}H^6 = 3(C^4H^2)$$

Cette condensation a lieu avec dégagement de chaleur, on a :

$$C^4H^2 + C^4H^2 + C^4H^2 = C^{12}H^6 + (-12 + 3 \times 61{,}1) \text{ calories.}$$

Cependant la benzine est encore un corps endothermique, car on a :

$$C^{12} + H^6 = C^{12}H^6 \textit{ gazeux} - 12 \text{ calories.}$$

On voit que l'acétylène devenant benzine en dégageant de la chaleur, la transformation d'un composé endothermique (acétylène) en un autre corps endothermique (benzine), peut être une réaction exothermique, c'est-à-dire accomplie avec dégagement de chaleur.

La *benzine* ou acétylène tri-condensé est un liquide incolore, d'une odeur faible et agréable ; elle bout à 81° et se solidifie vers zéro en donnant de beaux cristaux qui sont des octaèdres droits à base rhombe.

347. — L'acétylène, très fortement chauffé dans un tube porté au rouge blanc, se détruit entièrement, en charbon qui se dépose contre les parois du tube, et hydrogène qui se dégage.

Fig. 72. — Condensation de l'acétylène par la chaleur. — Formation de la benzine

348. Explosion de l'acétylène. — Si l'on introduit de l'acétylène dans une éprouvette de verre très épaisse, et qu'au milieu de ce gaz on fasse éclater une très petite cartouche de fulminate de mercure (1 décigramme environ), le choc produit par la détonation de cette capsule est tel, que l'acétylène est instantanément détruit en hydrogène, et charbon qui se dépose contre les parois de l'éprouvette; en même temps, il y a une violente explosion et production d'une grande flamme dans l'éprouvette. La décomposition brusque de l'acétylène dégage en effet, en un très court instant, une quantité de chaleur capable de porter vers 3000° la température des éléments en lesquels il se sépare.

349. Densité. — L'acétylène est formé de 4 équivalents ou 4 volumes de vapeur de carbone, unis à 2 équivalents ou 4 volumes

d'hydrogène, et il se forme 4 volumes d'acétylène. On a donc pour sa densité :

$$D = 0,0692 \times \frac{26}{2} = 0,90;$$

et 1 litre de ce gaz pèse :

$$1,293 \times 0,90 = 1^{gr},163.$$

350. — La benzine étant formée d'acétylène tricondensé, 4 volumes de vapeur de benzine pèsent $3 \times 26 = 78$, et sa densité sera par conséquent :

$$D = 0,0692 \times 39 = 2,70.$$

351. Action de l'hydrogène. — En chauffant dans une cloche courbe un mélange d'acétylène et d'hydrogène, les deux gaz se combinent à volumes égaux en donnant une autre carbure, l'*éthylène* C^4H^4 (**354**).

352. Action de l'oxygène. — Un mélange d'acétylène et d'oxygène ne donne lieu à aucune réaction à la température ordinaire, mais il suffit d'en approcher un corps enflammé ou d'y faire passer une étincelle, pour que la combinaison ait lieu ; il se forme de l'eau et de l'acide carbonique :

$$C^4H^2 + 100 = 2HO + 4CO^2 + (2 \times 29,1 + 4 \times 48,5 + 61,1) \text{ calories}^1$$

$q = 2 \times 29,1 + 4 \times 48,5 + 61,1 = 311,3$ calories ; aussi la flamme de l'acétylène est-elle chaude et brillante.

Si au lieu d'enflammer un mélange d'acétylène et d'oxygène, on présente à l'ouverture d'une éprouvette remplie d'acétylène un corps allumé, le gaz prend feu, mais souvent il se dépose du charbon sur les parois de l'éprouvette, et comme celui-ci ne se combine pas à froid avec l'oxygène, il reste contre ces parois sous la forme d'un dépôt noir.

353. Action du chlore. — Un mélange de chlore et d'acétylène détone souvent quand on l'expose à la lumière solaire, en donnant de l'acide chlorhydrique et un dépôt de charbon :

$$C^4H^2 + 2Cl = 2HCl + 4C + (2 \times 22 + 66,1) \text{ calories.}$$

La même réaction, très exothermique, ($q = 100,1$ calories), a lieu quand on approche un corps enflammé du mélange des deux gaz.

A la lumière diffuse, le chlore et l'acétylène se combinent simplement à volumes égaux pour constituer le composé $C^4H^2Cl^2$.

1. 48,5 est la chaleur de formation de l'acide carbonique (372), et l'acétylène en se décomposant *dégageant* 61°,1, ce nombre doit être ajouté, et non retranché comme lorsqu'il s'agit d'un composé exothermique ; le système $2HO + 4CO^2$ *dégage* en se produisant $2 \times 29,1 + 4 \times 48,5$ calories ; le système $C^4H^2 + 100$ en *absorbe* 61,1 en se produisant, donc la quantité q, qui représente la différence entre les chaleurs dégagées par la formation du système du 2e membre, et la formation du système du premier, est égale à la somme $2 \times 29,1 + 4 \times 48,5 + 61,1 = 313,1$ calories.)

III. — ÉTHYLÈNE — C^4H^4.

Équivalent en poids = 28. Équivalent en volume = 4.

354. — L'éthylène a été découvert vers 1796 dans les produits de décomposition des bitumes et des graisses par l'action de la chaleur; on l'appelle aussi *bi-carbure d'hydrogène*. C'est un gaz incolore, d'une odeur empyreumatique.

L'éthylène est un composé endothermique:

$$C^4 + H^4 = C^4H^4 - 15,4 \text{ calories};$$

aussi, ne se forme-t-il pas par l'union directe de ses éléments, mais on l'obtient avec l'acétylène et l'hydrogène, comme il a été dit plus haut (**351**), on a en effet :

$$C^4H^2 + 2H = C^4H^4 + (-15 + 61,1) \text{ calories.}$$

La réaction est exothermique; c'est encore un exemple d'un corps endothermique, donnant naissance à un autre corps endothermique avec dégagement de chaleur.

355. Liquéfaction. — M. Cailletet l'a liquéfié à 10° sous la pression de 60 atmosphères, ou à 1° sous celle de 45 atmosphères. On obtient de la sorte un liquide incolore, très mobile, qui bout à — 105° sous la pression atmosphérique, et à — 136° quand on l'évapore dans le vide; c'est en se servant du froid considérable que produit l'éthylène liquide en se vaporisant dans le vide, que M. Wroblewski a pu obtenir, parfaitement liquéfiés, l'oxygène et l'azote (**89**, **111**).

356. Densité. — L'éthylène est formé de 8 volumes de vapeur de carbone et de 4 d'hydrogène, condensés en 4 volumes, conformément à la loi de Gay-Lussac. On a donc pour sa densité:

$$D = 0,0692 \times 14 = 0,97,$$

et 1 litre pèse :

$$0,97 \times 1,293 = 1^{gr},254.$$

357. Solubilité. — Il est très peu soluble dans l'eau qui n'en retient que 1/6 de son volume, c'est-à-dire par litre environ 160^{cc}, à la température ordinaire.

358. Action de la chaleur. — L'éthylène, composé endothermique, se décompose facilement; si on le fait passer dans un tube chauffé au rouge sombre, il se dédouble en acétylène et hydrogène, et comme l'acétylène est décomposé à son tour, on obtient des produits complexes.

359. Action de l'hydrogène. — Ces deux gaz mélangés à volumes égaux et chauffés dans une cloche courbe se combinent lentement pour donner un nouveau carbure, l'*hydrure d'éthylène*, dont la formule est C^4H^6.

$$C^4H^4 + H^2 = C^4H^6 + (5,6 + 15,4) \text{ calories}$$

360. Action de l'oxygène. — Un mélange d'oxygène et d'éthylène ne donne lieu à aucune réaction à la température ordinaire; mais si on en approche un corps enflammé, ou si l'on y fait passer une étincelle, la combinaison est déterminée, et a lieu avec formation d'eau et d'acide carbonique :

$$C^4H^4 + O^{12} = 4HO + 4CO^2 + (4 \times 29,1 + 4 \times 48.5 - 15,4) \text{ calories.}$$

La réaction est fortement exothermique; aussi la température s'élève énormément, et la combustion est accompagnée d'une violente détonation qui, le plus souvent, fait voler en éclats le vase qui contient le mélange; on évite tout accident en enveloppant ce vase (ordinairement un flacon de verre de 200 à 400^{cc} de capacité) avec des linges mouillés que l'on tient à la main, et qui retiennent à leur intérieur les éclats de verre.

Si au lieu de mélanger les deux gaz on se borne à présenter un corps enflammé à l'orifice d'une éprouvette pleine d'éthylène, le gaz prend feu et brûle avec une belle flamme éclairante. Comme avec l'acétylène, une partie du charbon se dépose sur les parois de l'éprouvette, s'y refroidit, et dès lors, ne pouvant plus brûler, reste contre le verre sous la forme d'un dépôt noir.

361. Action du chlore. — Elle est tout à fait analogue à celle que ce corps exerce sur l'acétylène; si en effet on fait un mélange de chlore et d'éthylène et qu'on en approche un corps enflammé, la masse brûle en donnant de l'acide chlorhydrique et un dépôt de charbon :

$$C^4H^4 + 4Cl = 4HCl + 4C + (4 \times 22 + 15) \text{ calories.}$$

Cette réaction, fortement exothermique, a lieu avec dégagement de lumière. Pour la réaliser, on se sert d'une éprouvette remplie d'eau et renversée sur la cuve à eau; on commence par y faire pénétrer de l'éthylène, de manière à la remplir au tiers, on achève de la remplir avec du chlore, puis enfin on ferme l'éprouvette avec une lame de verre et on la redresse sur son pied; si alors on approche une bougie allumée de l'orifice en écartant la lame de verre, le mélange prend feu, et l'on voit une flamme rougeâtre descendre peu à peu dans l'éprouvette dont les parois se recouvrent de charbon. En même temps il se dégage de l'acide chlorhydrique qui entraîne avec lui une certaine quantité de charbon sous la forme d'une fumée noire.

Si, au contraire, après avoir mélangé dans notre éprouvette les deux gaz à volumes égaux, on la laisse renversée sur l'eau, on voit ce liquide y monter peu à peu, les gaz finissent par disparaître en totalité, et à leur place, on trouve des gouttes huileuses qui proviennent de leur combinaison pure et simple, en donnant le corps $C^4H^4Cl^2$.

$$C^4H^4 + 2Cl = C^4H^4Cl^2 \textit{ liquide} + (40,5 + 15) \text{ calories.}$$

362. — Action de l'eau. — Le bicarbure d'hydrogène se combine avec l'eau dans des circonstances assez complexes, et forme de l'alcool ;

$$C^4H^4 + 2HO = C^4H^6O^2 + (70,5 + 15 - 2 \times 34,5) \text{ calories}$$

$Q = 70,5 + 15 - 69 = 16,5$ calories ; la réaction est donc faiblement exothermique ; aussi, inversement, l'alcool peut-il se dédoubler en eau et éthylène en diverses circonstances, et en particulier quand on le chauffe avec de l'acide sulfurique. Cette réaction est celle dont on se sert pour préparer l'éthylène.

363. Préparation. — On verse peu à peu 50 grammes d'alcool dans 300 d'acide sulfurique, en agitant constamment ; le mélange s'échauffe beaucoup à la suite d'une réaction complexe, et quand il

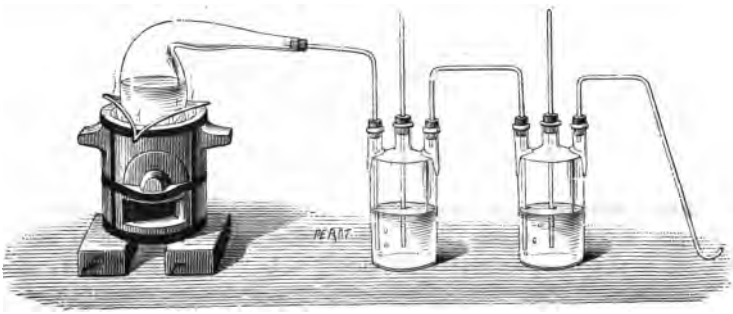


Fig. 73. — Préparation de l'éthylène.

est froid, on l'introduit dans une cornue (*fig.* 73), munie de flacons laveurs et d'un tube de dégagement, puis on chauffe vers 160° ; il se dégage de l'éthylène.

Il faut prendre une grande cornue, parce que le mélange liquide se boursoufle beaucoup ; on évite en partie cette augmentation de volume en mettant préalablement une couche de sable au fond de la cornue.

IV. — FORMÈNE — C^2H^4.

Équivalent en poids = 16. Équivalent en volume = 4,

364. — Le formène, appelé aussi *protocarbure d'hydrogène*, se rencontre dans la nature ; on le trouve dans les fissures des mines de houille (**639**), et aussi parmi les produits de décomposition des matières végétales accumulées au fond des marais dans la vase, d'où son nom de *gaz des marais*. C'est un gaz incolore, inodore, sans saveur.

Le formène est un composé exothermique :

$$C^2 + H^4 = C^2H^4 + 18,5 \text{ calories.}$$

Il l'est davantage si on le regarde comme composé d'acétylène et d'hydrogène; en effet :

$$C^4H^2 + 6H = 2(C^2H^4) + (2 \times 18,5 + 66.1) \text{ calories.}$$

Aussi l'obtient-on par l'union directe des éléments acétylène et hydrogène sous l'influence de la chaleur.

365. Liquéfaction. — Il a été liquéfié par M. Cailletet, en opérant comme pour l'acétylène et pour l'éthylène.

366. Solubilité. — Il est très peu soluble dans l'eau qui en retient 1/25 de son volume, ou par litre 40 cent. cubes à la température ordinaire.

367. Densité. — Le formène contient 2 volumes de vapeur de carbone et 8 d'hydrogène condensés en 4 volumes. On a donc pour sa densité :

$$D = 0,0692 \times \frac{16}{2} = 0,55.$$

Un litre de ce gaz pèse :

$$0,55 \times 1,293 = 0^{gr},72.$$

368. Action de la chaleur. — Le formène, composé exothermique, résiste beaucoup plus que les précédents à l'action de la chaleur; il se décompose cependant quand on le fait passer à travers un tube rouge, et donne des produits nombreux, parmi lesquels on trouve de l'hydrogène, de l'acétylène, de la benzine, etc.

369. Action de l'oxygène. — Un mélange de formène et d'oxygène détone violemment au contact d'un corps enflammé ou par l'action d'une étincelle électrique; il se forme de l'eau et de l'acide carbonique, et la réaction est fortement exothermique, car on a :

$$C^2H^4 + 8O = 4HO + 2CO^2 + (4 \times 29,1 + 2 \times 48,5 - 18,5) \text{ calories.}$$

$q = +194,9$ calories; aussi la température s'élève énormément, et la combustion du mélange s'accompagne d'une explosion violente; le *grisou* des mines de houille est un mélange de formène et d'air, qui, enflammé par une cause accidentelle, détone dans les galeries et cause la mort des ouvriers qui y travaillent.

Si on approche une allumette de l'orifice d'une éprouvette remplie de formène, le gaz brûle avec une flamme d'un blanc jaune, mais il ne se dépose pas de charbon; aussi la flamme ne contenant pas de corps solide est pâle et peu éclairante.

370. Action du chlore. — Un mélange de chlore et de formène ne donne lieu à aucune action à la température ordinaire, mais la lumière solaire, ou le contact d'un corps enflammé, la détermine; il se forme du charbon et de l'acide chlorhydrique avec dégagement de

chaleur et de lumière, car la réaction est fortement exothermique; on a en effet :

$$C^2H^4 + 4Cl = 4HCl + 2C + (4 \times 22 - 18,5) \text{ calories.}$$

Le formène se distingue nettement de l'acétylène et de l'éthylène, en ce qu'il est incapable de s'unir purement et simplement au chlore en donnant, comme ces carbures, un produit formé par la combinaison des deux gaz.

371. Préparation. — On peut retirer le formène de la vase des marais; pour cela, on renverse sur l'eau d'un marais un flacon plein d'eau, dont le col est muni d'un large entonnoir (*fig.* 74), et on agite

Fig. 74. — Extraction du formène de la vase des marais.

la vase avec un long bâton; les bulles de gaz se dégagent, pénètrent dans l'entonnoir, et de là dans le flacon. Le gaz ainsi recueilli n'est pas pur, il renferme toujours un peu d'oxygène, d'azote et d'hydrogène[1].

§ 21. — COMPOSÉS BINAIRES FORMÉS DE DEUX MÉTALLOIDES.

I. — MÉTALLOIDES ET OXYGÈNE.

Composés oxygénés du carbone.

Le carbone en se combinant à l'oxygène donne deux composés principaux :

L'acide carbonique	CO^2
L'oxyde de carbone.	CO

1. On l'obtient pur, à l'aide d'une réaction plus complexe, en chauffant un mélange de soude et d'acétate de soude ; il se produit du formène et du carbonate de soude :

$$NaO,C^4H^3O^3 + NaO,HO = C^2H^4 + 2\,(NaO,CO^2) + (18,5 + 2 \times 134,8 - 168,6 - 67,8) \text{ calories.}$$

$q + 51,7$ calories, et la réaction fortement exothermique s'accomplit sans difficulté. On introduit un mélange d'acétate de soude fondu et de soude dans un petit ballon muni d'un tube de dégagement et on chauffe fortement, le formène se dégage avec régularité; on ajoute ordinairement de la chaux qui agit mécaniquement en empêchant la soude de fondre, de se séparer de l'acétate, et de couler au fond du ballon dont elle déterminerait la rupture.

I. — ACIDE CARBONIQUE — CO^2.

Équivalent en poids = 22. Équivalent en volume = 2.

372. — L'acide carbonique a été découvert par Van Helmont en 1648. C'est un gaz incolore, d'une saveur aigrette, d'une odeur faiblement piquante. Il rougit la teinture bleue de tournesol, mais en lui donnant seulement la nuance rouge vineux; on le constate en versant un peu de cette teinture dans une éprouvette pleine de ce gaz, et agitant le mélange.

Ce composé est fortement exothermique :

$$C + 2O = CO^2 \textit{ gaz } + 48{,}5 \text{ calories.}$$
$$C + 2O = CO^2 \textit{ solide } + 51{,}5 \text{ calories.}$$

On conclut de ces nombres qu'en passant de l'état solide à l'état gazeux sans changer de température il absorbe 5 calories.

Fig. 75. — Combustion du charbon dans l'oxygène.

L'acide carbonique se produira donc sans difficulté par l'union directe de ses éléments. En effet, si dans un flacon plein d'oxygène on descend une petite coupelle de terre soutenue par un fil de fer et contenant un fragment de charbon incandescent celui-ci brûle avec une lumière bleuâtre et donne naissance à de l'acide carbonique (*fig.* 75).

373. Liquéfaction. — Il se liquéfie à 6° sous la pression de 36 atmosphères; en le comprimant dans l'appareil de M. Cailletet (**77**), on le voit se transformer en un liquide incolore, transparent, mobile, dont la densité à zéro est 0,93.

On obtient de grandes quantités d'acide carbonique liquide avec un appareil récemment imaginé par M. Cailletet, et qui applicable à tous les gaz remplace avantageusement celui de Thilorier, qui ne servait que pour l'acide carbonique. Cet instrument se compose d'un bâti en fonte MM (*fig.* 76) qui porte à sa partie supérieure un arbre coudé, fai-

sant corps avec un volant muni d'une manivelle : le mouvement communiqué à l'arbre se transmet à la bielle F dont l'extrémité inférieure

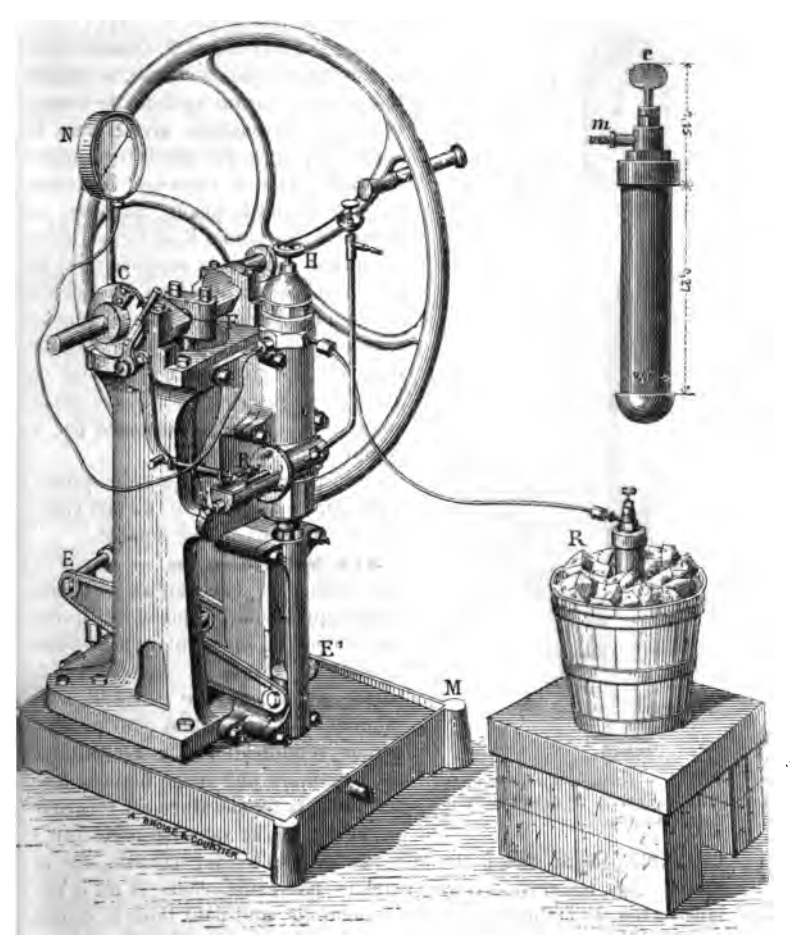


Fig. 76. — Appareil de M. Cailletet pour liquéfier de grandes quantités d'acide carbonique.

est reliée au double balancier EE', et grâce à cette disposition le piston reçoit un mouvement rectiligne alternatif dans le cylindre BB (*fig.* 77). Ce piston A, en acier doux, est recouvert d'une couche de mercure qui

en se mouvant dans le corps de pompe soulève, à chaque révolution du volant, une soupape d'ébonite S, et chasse devant lui le gaz qu'il comprime, tandis que celui-ci pénètre dans le corps de pompe par un tuyau coudé BO, muni d'un robinet R. Quand le piston est au bas de sa course, le robinet R est ouvert par un système de cames, et l'acide carbonique arrive dans le corps de pompe qui par BO communique alors avec le réservoir contenant ce gaz; quand le piston remonte, au contraire, le robinet R se ferme, le gaz comprimé soulève la soupape S, et de là se rend par un tube flexible en cuivre dans un réservoir R, *m* en fer forgé muni d'un robinet conique *e*; il se liquéfie dans ce réservoir qu'on entoure de glace pour absorber, à mesure qu'elle se produit, la chaleur dégagée par la compression du gaz.

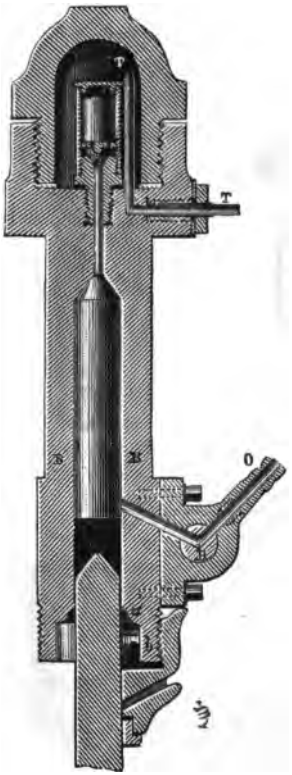


Fig. 77. — Corps de pompe et piston de l'appareil à liquéfier l'acide carbonique.

Cette pompe de compression permet d'obtenir en une heure de 4 à 500 grammes d'acide carbonique liquéfié.

374. Solidification. — Quand on laisse échapper dans l'air un jet d'acide carbonique liquide, celui-ci se vaporise subitement, et, empruntant à lui-même sa chaleur latente de vaporisation, la partie qui se volatilise refroidit suffisamment l'autre portion pour en amener la solidification. On recueille de cette manière une neige blanche et légère dont la température est voisine de — 80°, et qui se vaporise lentement à l'air. Cette neige sert à produire de grands froids; comme elle ne mouille pas les corps on ne l'emploie pas seule, mais si on la mélange avec de l'éther de manière à obtenir une pâte dont le contact est bien intime avec les corps qu'on y plonge, ceux-ci prennent au bout de quelques instants la température de — 80°. Ainsi quand on immerge dans cette pâte un tube fermé contenant de l'acide carbonique liquide, celui-ci se solidifie en beaux cristaux transparents.

On emploie l'éther uniquement parce qu'il ne se solidifie pas à ces températures très basses; son action est purement mécanique, il ne sert qu'à faciliter le contact du liquide froid avec le corps à refroidir.

375. Densité. — L'acide carbonique est formé de un équivalent ou un volume de vapeur de carbone, combiné avec deux équivalents ou deux volumes d'oxygène; par conséquent, d'après la loi de Gay-Lussac (**180**), il y a condensation de $\frac{1}{3}$, et il se forme deux volumes d'acide carbonique. On a donc pour sa densité :

$$D = 0,0692 \times 22 = 1,52$$

et un litre de gaz pèse :

$$1,293 \times 1,52 = 1^{gr},97.$$

376. Solubilité. — L'acide carbonique se dissout dans l'eau, qui à la température ordinaire en retient un volume égal au sien; cette dissolution effectuée sous la pression de 4 à 5 atmosphères, de manière à condenser dans un litre d'eau 4 à 5 litres de gaz acide carbonique, constitue l'*eau de Seltz*.

377. Action de la chaleur. — L'acide carbonique, formé avec un dégagement considérable de chaleur, est difficile à décomposer; cependant M. H. Sainte-Claire Deville a montré que, lorsqu'on le fait passer dans un tube rempli de fragments de porcelaine (afin d'augmenter l'étendue de la surface chaude avec laquelle le gaz est mis en contact) et chauffé dans un fourneau à reverbère à une température voisine de celle à laquelle la porcelaine se ramollit, le gaz acide carbonique qui sort du tube contient une petite quantité d'un mélange d'oxygène et d'oxyde de carbone qui proviennent de sa dissociation.

Sous l'influence d'une série d'étincelles électriques, l'acide carbonique éprouve une dissociation analogue.

L'acide carbonique, ne se dissociant qu'en très faible quantité et à haute température, n'est pas décomposé par un corps enflammé, et comme celui-ci ne peut brûler que dans l'oxygène libre, il s'éteindra si on le plonge dans l'acide carbonique.

Le fait que l'acide carbonique éteint les corps en combustion permet de montrer facilement la grande densité de ce gaz; pour cela, on place une bougie allumée dans une éprouvette à pied, et par-dessus on verse l'acide carbonique contenu dans une autre éprouvette, tout comme on verserait un liquide; cet acide, plus lourd que l'air, tombe sur la flamme et l'éteint immédiatement.

378. Action du charbon sur les oxydes. — A la chaleur de formation de l'acide carbonique se rattache l'action du charbon sur les oxydes métalliques; toutes les fois qu'en se combinant à l'oxygène de l'oxyde pour faire de l'acide carbonique, le carbone dégagera plus de chaleur que n'en a dégagé l'oxydation du métal, l'oxyde sera réduit et le métal mis en liberté; ainsi :

$$CuO + C = CO^2 + 2Cu + (48,5 - 2 \times 19,2) \text{ calories}$$

$q = 48,5 - 38,4 = 9,1$ calories ; par suite l'oxyde de cuivre chauffé avec du charbon donnera de l'acide carbonique et du cuivre

Au contraire la chaux ne sera pas réduite par le charbon, car on aurait :

$$2CaO + C = CO^2 + 2Ca + (48,5 - 2 \times 66) \text{ calories};$$

ici q serait fortement négatif.

Il ne faudrait pas cependant considérer le nombre 48,5 comme une limite numérique rigoureuse au-dessous de laquelle la réaction a lieu sans l'intervention d'une énergie étrangère, tandis qu'il n'en est pas de même au-dessus. Considérons, par exemple, l'oxyde de plomb ; en le chauffant avec du carbone il se forme du plomb et de l'acide carbonique :

$$2PbO + C = CO^2 + 2Pb + (48,5 - 2 \times 25,5) \text{ calories}$$

$q = 48,5 - 51 = -2,5$ calories est négatif, et la réaction semble endothermique ; mais il faut bien prendre garde qu'au premier membre le charbon est solide, qu'au deuxième dans l'acide carbonique, il est gazeux, et que nous n'avons pas tenu compte du changement d'état, car nous ne connaissons pas la chaleur latente de volatilisation du carbone ; or, si elle est seulement un peu supérieure à 2,5 calories, cela suffit à changer le signe du second membre.

Dans l'application du principe du travail maximum il faut donc avoir grand soin de tenir compte de l'état des corps qui réagissent et des variations de chaleur qui les accompagnent ; ces variations, dont beaucoup n'ont pas encore été mesurées, laissent parfois de l'incertitude sur le signe de q, et souvent aussi il n'est pas possible de déterminer par un nombre exact la limite qui sépare deux ordres de réactions.

379. Action du charbon sur l'acide carbonique. — Quand on fait passer un courant d'acide carbonique sur du charbon contenu dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, il se transforme en oxyde de carbone :

$$CO^2 + C = 2CO + (2 \times 14 - 48,5) \text{ calories}$$

$q = 28 - 48,5 = -20,5$ calories [1] ; nous sommes en présence d'un corps exothermique, l'acide carbonique, qui se change en un autre corps exothermique, mais moins que lui, l'oxyde de carbone ; donc la transformation absorbe de la chaleur et est endothermique. Or nous savons qu'une telle réaction ne se forme jamais *directement*, et en effet il ne suffit pas de chauffer le charbon et de le plonger dans l'acide

1. Le nombre — 20,5 n'est pas rigoureux, puisque le charbon est solide au premier membre, gazeux dans l'oxyde de carbone du second, et que nous ne tenons pas compte de la chaleur qu'il absorbe en passant de l'état solide à celui du gaz ; mais même en en tenant compte q resterait négatif.

carbonique pour que la formation d'oxyde de carbone ait lieu, de la même manière que nous avons vu se former l'acide carbonique lui-même en introduisant le charbon allumé dans un flacon plein d'oxygène. Ici l'application *continue* de la chaleur pendant toute la durée de la réaction endothermique est indispensable, et c'est à la chaleur fournie par le foyer qu'est empruntée l'énergie nécessaire à l'accomplissement de cette réaction. Celle-ci serait impossible *directement* sans l'intervention d'une énergie étrangère, et le principe du travail maximum nous en avertit.

381. Action des métaux. — Les métaux dont l'oxyde est plus exothermique que l'acide carbonique le décomposent facilement; ainsi quand sur du sodium légèrement chauffé, et placé dans un tube de verre, on fait passer un courant d'acide carbonique, celui-ci est décomposé, il se forme de la soude et du charbon :

$$2Na + CO^2 = 2NaO \textit{ solide} + C + (2 \times 50,1 - 48,5) \text{ calories.}$$

L'hydrogène agit à température élevée en donnant de l'eau et de l'oxyde de carbone :

$$CO^2 + H = HO + CO + (29,2 + 14 - 48,5) \text{ calories}$$

$q = -5,5$ calories, est négatif, et la réaction endothermique; mais la valeur négative de q est faible, et la chaleur nécessaire à l'accomplissement de cette réaction sera aisément fournie par une énergie étrangère. Il suffit en effet, pour qu'elle ait lieu, de faire passer le mélange d'acide carbonique et d'hydrogène dans un tube porté au rouge, mais l'application de la chaleur doit être maintenue pendant tout le temps que l'opération dure, afin de fournir constamment l'énergie nécessaire. Si on ne chauffe que pendant un instant, la réaction ne se fait pas; ainsi un mélange d'hydrogène et d'acide carbonique dans lequel on fait éclater une seule étincelle électrique ne donne pas lieu à la formation d'eau et d'oxyde de carbone.

Le mercure, au contraire, sera sans action sur l'acide carbonique, car on aurait :

$$2Hg + CO^2 = 2HgO + C + (2 \times 15,5 - 48,5) \text{ calories}$$

$q = -17,5$ calories, a une valeur numérique déjà grande; cette réaction endothermique ne pourrait s'opérer qu'avec l'intervention d'une énergie étrangère telle que la chaleur; or l'oxyde de mercure ne peut se former dans de telles circonstances, puisqu'il est facilement décomposé par la chaleur (**226**).

382. Préparation. — L'acide carbonique se combine facilement avec les oxydes métalliques pour donner des sels, *les carbonates*, et ce sont eux qui décomposés par d'autres acides permettent de le préparer (**553, 554**).

II. — OXYDE DE CARBONE — CO.

Équivalent en poids = 14. Équivalent en volume = 2.

383. — L'oxyde de carbone a été découvert par Priestley vers 1774 et étudié par Cruikshank en 1802; c'est un gaz incolore, inodore, insipide.

La formation de l'oxyde de carbone est exothermique :

$$C + O = CO + 14 \text{ calories.}$$

Aussi elle a lieu directement ; ce gaz se produit toutes les fois que du charbon en excès brûle dans l'oxygène. Quand c'est ce dernier qui domine, l'oxyde de carbone brûle immédiatement en donnant de l'acide carbonique (**388**).

384. Liquéfaction. — Il est très difficile à liquéfier ; comprimé à 300 atmosphères et à — 30° dans l'appareil de M. Cailletet (**77**), puis brusquement détendu, il donne dans le tube un brouillard blanc résultant de sa liquéfaction, et peut-être de sa solidification momentanées.

385. Densité. — Ce gaz est formé d'un volume de vapeur de carbone et de un d'oxygène, donnant deux volumes d'oxyde de carbone; on a donc pour sa densité :

$$D = 0{,}0692 \times 14 = 0{,}97,$$

et un litre pèse :

$$1{,}293 \times 0{,}97 = 1{,}250.$$

On peut remarquer que la densité de l'oxyde de carbone est la même que celle de l'azote ; cela arrive forcément, on le voit d'après la formule qui nous permet de calculer les densités (**195**, **196**), à tous les corps qui ont à la fois même équivalent en poids et même équivalent en volume.

386. Solubilité. — L'oxyde de carbone est très peu soluble dans l'eau ; 1 litre de liquide en retient le quarantième de son volume, soit 25 centimètres cubes à la température ordinaire.

387. Action de la chaleur. — L'oxyde de carbone est décomposé par la chaleur à très haute température; il se forme du charbon et de l'oxygène, qui s'unit immédiatement à une portion de gaz non décomposé pour faire de l'acide carbonique :

$$2CO = CO^2 + C + (48{,}5 - 2 \times 14) \text{ calories.}$$

M. H. Sainte-Claire Deville montre cette dissociation au moyen du tube chaud et froid (**282**) très fortement chauffé dans un fourneau à reverbère. On fait passer un courant d'oxyde de carbone dans l'espace annulaire compris entre les deux tubes, et l'on recueille un peu de charbon sur le tube froid, en même temps que l'on trouve une faible quantité d'acide carbonique dans l'oxyde de carbone qui se dégage.

388. Action de l'oxygène. — L'oxygène n'agit pas à froid sur

l'oxyde de carbone, mais il suffit d'approcher une bougie du mélange ou de faire passer une étincelle électrique à son intérieur, pour qu'une détonation ait lieu; la température s'élève beaucoup, car la réaction est fortement exothermique :

$$CO + O = CO^2 + (48,5 - 14) \text{ calories.}$$

Si, au lieu de mélanger les deux gaz, on approche dans l'air une allumette enflammée de l'orifice d'une éprouvette pleine d'oxyde de carbone, ce gaz prend feu et brûle avec une flamme bleue très chaude en donnant de l'acide carbonique.

Cette formation de l'acide carbonique donne une vérification très simple du principe de l'*équivalence des transformations chimiques* (**48**), à savoir que la chaleur dégagée par des corps qui passent d'un état initial donné, à un état final déterminé, est toujours la même, quelles que soient la nature et la suite des états intermédiaires. En effet, d'une part :

$$C + O^2 = CO^2 + 48,5 \text{ calories;}$$

d'autre part :

$$C + O = CO + 14 \text{ calories}$$

et

$$CO + O = CO^2 + 34,5 \text{ calories;}$$

donc, que le charbon devienne immédiatement acide carbonique ou qu'il se transforme d'abord en oxyde de carbone pour brûler ensuite et se changer en acide carbonique, la quantité de chaleur que C dégage en s'unissant à O^2 est la même dans les deux cas.

389. Action des oxydes. — A cette propriété se rattache l'action que l'oxyde de carbone exerce sur les oxydes métalliques; il réduit directement tous ceux dont la chaleur de formation est inférieure aux 34,5 calories que l'oxyde de carbone dégage en devenant acide carbonique.

On le vérifie, en faisant passer un courant d'oxyde de carbone sur l'oxyde métallique considéré, placé dans un tube de verre horizontal, et légèrement chauffé; de l'acide carbonique prend naissance, tandis que le métal de l'oxyde est isolé. Ainsi :

$$PbO + CO = Pb + CO^2 + (48,5 - 25,5 - 14) \text{ calories}$$
$$CuO + CO = Cu + CO^2 + (48,5 - 19,2 - 14) \text{ calories}$$
$$Fe^2O^3 + 3CO = 2Fe + 3CO^2 + (3 \times 48,5 - 95,6 - 3 \times 14) \text{ calories}$$
$$SnO^2 + 2CO = Sn + 2CO^2 + (2 \times 48,5 - 67,9 - 2 \times 14) \text{ calories;}$$

mais l'oxyde de carbone ne réduira pas la chaux; car

$$CaO + CO = CO^2 + Ca + (48,5 - 66 - 14) \text{ calories.}$$

Cette réaction très fortement endothermique ($q = -31,5$) n'aura pas lieu, même en faisant intervenir une énergie étrangère.

La propriété que possède l'oxyde de carbone de réduire de nombreux oxydes est constamment employée dans la métallurgie; c'est sur elle

qu'on s'appuie pour ramener le plomb, le fer, l'étain, etc., de l'état d'oxyde à celui de métal dans les fourneaux métallurgiques. Le char-

Fig. 78. — Décomposition de la vapeur d'eau par le charbon au rouge.

bon mêlé aux minerais oxydés se transforme d'abord en acide carbonique sous l'influence de l'oxygène en excès qui provient de l'air injecté dans les fourneaux par les tuyères; cet acide carbonique, rencontrant un excès de charbon chauffé au rouge, se transforme en oxyde de carbone (**380**) qui pénètre dans les portions plus froides du fourneau où se trouve l'oxyde métallique; il le réduit et forme du métal ainsi que de l'acide carbonique, avec un dégagement de chaleur qui contribue à échauffer l'oxyde non encore décomposé.

390. Action sur l'économie. — L'oxyde de carbone est très vénéneux; un à deux centièmes de ce gaz répandus dans l'air le rendent mortel; on éprouve d'abord de violents maux de tête, puis des nausées et du vertige, enfin la mort arrive peu à peu.

Or, la combustion du charbon dans les foyers des appartements donne toujours de l'oxyde de carbone; on le voit brûler en partie avec sa flamme bleue, mais une certaine quantité se répand toujours dans l'air avec l'acide carbonique, et il y est d'autant plus dangereux qu'il n'a pas d'odeur. Il faut donc éviter avec le plus grand soin les causes d'introduction de ce gaz dans les appartements, déterminer dans les cheminées un tirage suffisant et ne jamais fermer la clef ajustée au tuyau des poêles allumés; la suppression du tirage par le tuyau déterminerait la formation d'oxyde de carbone qui, se répandant dans l'atmosphère de la chambre, y déterminerait l'empoisonnement des personnes présentes. Le retour de l'air extérieur, en ouvrant largement portes et fenêtres, est toujours le premier moyen à employer pour combattre l'intoxication par l'oxyde de carbone; il suffit souvent à lui seul pour la faire disparaître.

391. — Il y a même danger à éteindre un feu avec de l'eau, dans un local où l'air ne se renouvelle pas, car le charbon rouge décompose la vapeur d'eau en donnant de l'oxyde de carbone :

$$C + HO = CO + H + (14 - 29,1) \text{ calories},$$

la réaction est endothermique, et n'a pas lieu à froid, mais en opérant au rouge, on fournit sous la forme de chaleur l'énergie étrangère nécessaire à son accomplissement. On s'en assure en faisant passer un cou-

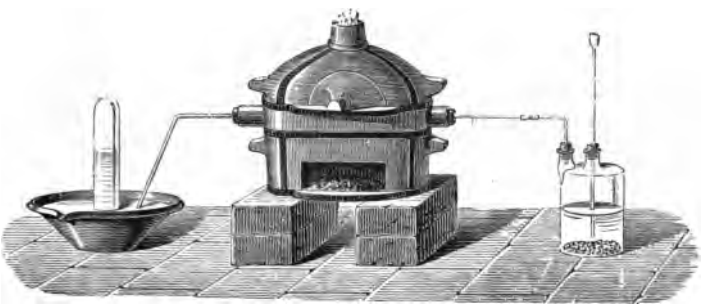


Fig. 79. — Action de l'acide carbonique sur le charbon incandescent.

rant de vapeur d'eau dans un tube de porcelaine rempli de charbon de bois et maintenu au rouge ; on recueille un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone (fig. 78).

392. Préparation. — On obtient l'oxyde de carbone en faisant passer lentement un courant d'acide carbonique sur du charbon contenu dans un tube de porcelaine et chauffé au rouge (fig. 79) : au sortir de ce tube on recueille l'oxyde de carbone dans des éprouvettes remplies d'eau[1].

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'AZOTE.

393. — L'azote forme avec l'oxygène un assez grand nombre de composés :

Le protoxyde d'azote. . . .	AzO	L'acide hypoazotique. . . .	AzO^4
Le bioxyde d'azote.	AzO^2	— azotique.	AzO^5
L'acide azoteux	AzO^3	— hyperazotique. . . .	AzO^6

Tous ces corps sont formés avec absorption de chaleur, aussi aucun

1. On l'obtient plus facilement à l'aide d'un procédé plus complexe qui consiste à décomposer l'acide oxalique $C^4H^2O^8$ par de l'acide sulfurique. On chauffe dans un petit ballon 30 grammes d'acide oxalique cristallisé avec 200 d'acide sulfurique ;

d'eux ne prend naissance par l'union directe de ses éléments, et la chaleur les décompose tous à des températures peu élevées; nous examinerons les principaux de ces composés.

I. — PROTOXYDE D'AZOTE — AzO.

Équivalent en poids = 22. Équivalent en volume = 2.

394. — Le protoxyde d'azote a été découvert en 1776 par Priestley; c'est un gaz incolore, inodore, d'une saveur faiblement sucrée.

Il est fortement endothermique:

$$Az + O = AzO \quad gaz \quad -10{,}3 \text{ calories}$$
$$Az + O = AzO \; liquide - \; 8{,}1 \text{ calories}$$

l'acide oxalique se sépare en eau, acide carbonique et oxyde de carbone, et le mélange de ces deux gaz sortant du ballon est dirigé dans un flacon laveur à moitié rempli de potasse qui retient l'acide carbonique à l'état de carbonate de potasse, tandis que l'oxyde de carbone se dégage seul; on le recueille dans des éprouvettes placées sur l'eau (fig. 80).

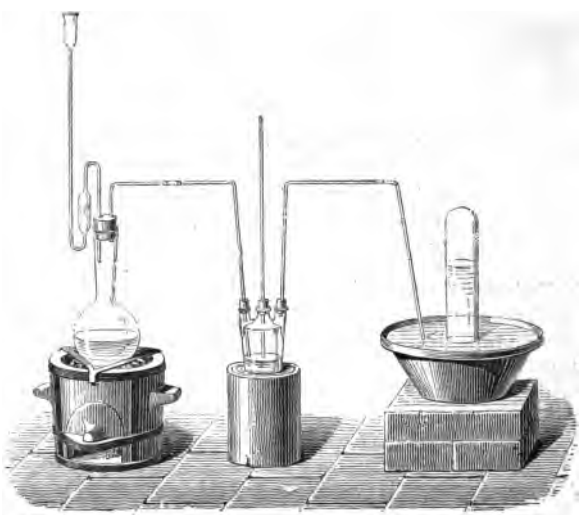


Fig. 80. — Préparation de l'oxyde de carbone en décomposant l'acide oxalique par l'acide sulfurique.

L'acide oxalique se décompose partiellement, quand on le chauffe, en oxyde de carbone et acide carbonique; l'acide sulfurique qu'on ajoute sert à déterminer des réactions secondaires desquelles résulte la séparation complète de l'acide oxalique en oxyde de carbone, acide carbonique et eau.

$$C^4H^2O^8 = 2HO + 2CO^2 + 2CO + (2 \times 34{,}5 + 2 \times 48{,}5 + 2 \times 14 - 197) \text{ calories.}$$

Cette décomposition faiblement endothermique ($q = -3$ calories) ne s'effectue que sous l'influence de la chaleur.

On en conclut que jamais ses éléments, azote et oxygène, ne s'unissent directement.

On voit en outre, d'après les nombres qui précèdent, qu'un équivalent de ce corps absorbe 2,2 calories pour passer de l'état liquide à celui de gaz, sans changer de température.

395. Liquéfaction. — Le protoxyde d'azote se liquéfie assez facilement; comprimé à 0° sous la pression de 30 atmosphères, il se transforme en un liquide incolore et transparent. On en prépare de grandes quantités au moyen de l'appareil de M. Cailletet (**373**) et en opérant tout comme pour l'acide carbonique.

Le protoxyde d'azote liquide bout à — 88° sous la pression atmosphérique; exposé à l'air il s'évapore lentement à la pression ordinaire en produisant un très grand froid, aussi du mercure qu'on laisse tomber dans du protoxyde d'azote liquide s'y congèle aussitôt.

396. Solidification. — Si l'on évapore le liquide dans le vide, il se vaporise rapidement en produisant un abaissement de température d'environ — 100°, et une partie se solidifie en une neige blanche, semblable à celle que donne l'acide carbonique liquide dans des conditions analogues; en refroidissant avec cette neige un tube renfermant du protoxyde d'azote liquide, ce dernier cristallise.

397. Densité. — Le protoxyde d'azote est formé de deux volumes d'azote unis avec un d'oxygène, et condensés en deux volumes conformément à loi de Gay-Lussac; on a donc pour sa densité :

$$D = 0,0692 \times 22 = 1,52.$$

et un litre de gaz pèse :

$$1,293 \times 1,52 = 1,975.$$

On voit que le protoxyde d'azote, qui a même équivalent en poids et même équivalent en volume que l'acide carbonique, a aussi la même densité.

397 *bis*. Solubilité. — Le protoxyde d'azote est un peu soluble dans l'eau. Un litre de ce liquide en dissout 13 décilitres à 0°, et 8 seulement à 15°; il est plus soluble dans l'alcool qui en retient 4 fois son volume.

398. Action de la chaleur. — Quand on le porte à une température supérieure à 500°, le protoxyde d'azote se décompose en dégageant de la chaleur; aussi quand on introduit dans ce gaz un corps déjà incandescent, celui-ci en décompose une partie et se combine à l'oxygène mis en liberté, puis alors la chaleur dégagée par la réaction la fait continuer d'elle-même.

Il en résulte que tous les corps qui brûlent dans l'oxygène le font aussi dans le protoxyde d'azote, et ce gaz se décomposant en azote et oxygène en dégageant de la chaleur, tout se passe comme si l'on faisait brûler le corps considéré dans un mélange de 2 volumes d'azote et de 1 d'oxygène, préalablement échauffé. Une allumette présentant quel-

ques points incandescents se rallume dans le protoxyde d'azote comme dans l'oxygène.

Mais le protoxyde d'azote, ne se décomposant pas à la température ordinaire, ne donnera pas lieu, comme l'oxygène, à des combustions lentes; ainsi le fer ne se rouillera pas dans le protoxyde d'azote, comme il le fait dans l'oxygène ou dans l'air.

399. Explosion du protoxyde d'azote. — Nous voyons que sous l'action de la chaleur le protoxyde d'azote se décompose, mais sans détoner. Il n'en est plus de même quand on fait éclater à son intérieur une petite capsule de fulminate de mercure; il se comporte alors comme l'acétylène (**348**), et se décompose instantanément avec explosion et dégagement de lumière.

De même si l'on expose du protoxyde d'azote à la brusque compression que produit le choc d'un mouton pesant 500 kilogrammes, cette compression instantanée s'accompagne d'un dégagement de chaleur considérable, et la décomposition du gaz a lieu tout d'un coup avec explosion.

L'étincelle électrique agissant par sa haute température, décompose le protoxyde d'azote comme le fait la chaleur.

400. Action de l'hydrogène. — Un mélange à volumes égaux d'hydrogène et de protoxyde d'azote détone quand on en approche un corps enflammé, ou quand on y fait passer une étincelle électrique; il se forme de l'azote et de l'eau; la réaction est fortement exothermique, car on a :

$$AzO + H = HO + Az + (29,2 + 10,3) \text{ calories.}$$

Si l'on met de l'hydrogène en excès, l'azote lui-même peut se combiner à cet hydrogène, car la réaction est encore exothermique; toutefois pour la déterminer il faut augmenter la pression des gaz mis en présence; si, par exemple, on fait passer sur de la mousse de platine légèrement chauffée et contenue dans un tube de verre, un mélange de protoxyde d'azote et d'un excès d'hydrogène, on obtient du gaz ammoniac, capable de bleuir un papier rouge de tournesol qu'on lui présente :

$$AzO + 4H = HO + AzH^3 + (29,2 + 12,2 + 10,3) \text{ calories.}$$

La mousse de platine condensant les gaz dans son intérieur, sa présence produit le même effet qu'une augmentation de pression.

401. Action du charbon. — Un charbon allumé plongé dans une éprouvette remplie de protoxyde d'azote y brûle sans difficulté en donnant de l'acide carbonique; on a là, en effet, une réaction fortement exothermique :

$$2AzO + C = CO^2 + 2Az + (48,5 + 2 \times 10,3) \text{ calories,}$$

aussi elle s'effectue avec dégagement de lumière.

Tous les corps qui brûlent avec facilité dans l'oxygène, feront de même dans le protoxyde d'azote, ainsi qu'il a été expliqué plus haut (**398**).

402. Action sur l'économie. — Le protoxyde d'azote introduit dans les poumons produit d'abord une sorte d'ivresse, d'où le nom de *gaz hilarant* que lui donnait Davy; respiré pendant quelque temps, il provoque l'insensibilité comme les vapeurs d'éther et de chloroforme, aussi M. Bert a-t-il conseillé de l'employer comme anesthésique, soit pur, soit mélangé à de l'oxygène; ce dernier gaz sert à entretenir la respiration pendant que le premier est la cause de l'insensibilité.

403. Préparation. — Le protoxyde d'azote s'obtient en décomposant par la chaleur l'azotate d'ammoniaque (**582**, **583**).

II. — BIOXYDE D'AZOTE — AzO^2.

Équivalent en poids = 30. Équivalent en volume = 1.

404. — Le bioxyde d'azote, découvert par Hales en 1772, est un corps gazeux incolore, dont on ne connaît ni l'odeur, ni la saveur, car il se transforme au contact de l'air en acide hypoazotique (**415**).

C'est un composé endothermique :

$$Az + 2O = AzO^2 - 21{,}6 \text{ calories.}$$

Aussi jamais ses éléments ne s'unissent directement.

405. Liquéfaction. — Il est très difficile à liquéfier; en le comprimant à — 11° sous la pression de 104 atmosphères, puis le détendant brusquement, M. Cailletet a pu cependant l'obtenir à l'état liquide.

406. Densité. — Le bioxyde d'azote contient 2 volumes d'azote et 2 d'oxygène unis sans condensation; son équivalent représente donc 4 volumes, et on a pour sa densité :

$$D = 0{,}0692 \times 15 = 1{,}038;$$

donc 1 litre pèse

$$1{,}038 \times 1{,}293 = 1^{gr}{,}373.$$

407. Solubilité. — Il est excessivement peu soluble dans l'eau qui, à la température ordinaire, en retient 1/30 de son volume, ou par litre 35 centimètres cubes environ.

408. Action de la chaleur. — Le bioxyde d'azote, plus endothermique que le protoxyde, se décompose encore plus facilement; il se forme de l'azote, et de l'oxygène qui, réagissant immédiatement sur le bioxyde encore non décomposé, le transforme en acide hypoazotique (**415**).

Les étincelles électriques produisent une décomposition analogue.

409. Action de l'oxygène. — Ce gaz se combine instantané-

ment au bioxyde d'azote à la température ordinaire et le transforme en acide hypoazotique, AzO^4, le moins endothermique et, par suite, le plus stable des composés oxygénés de l'azote[1] :

On a :

$$AzO^2 + 2O = AzO^4 + (-2,6 + 21,6) \text{ calories.}$$

On voit que cette réaction est notablement exothermique, puisque $q = +19$ calories ; aussi suffit-il de répandre du bioxyde d'azote dans l'oxygène ou dans l'air pour voir instantanément apparaître les fumées rouges d'acide hypoazotique.

En opérant à — 40° avec du bioxyde d'azote en excès, on voit se former un liquide bleu qui est de l'acide azoteux.

$$AzO^2 + O = AzO^3 + (-11,1 + 21,6) \text{ calories}^2.$$

410. — La production d'acide hypoazotique à la température ordinaire, quand on met le bioxyde d'azote en contact avec l'oxygène, est la propriété caractéristique de ce gaz ; comme rien de pareil ne se produit au contact du protoxyde d'azote, cette réaction donne un moyen commode de le distinguer de l'oxygène. Si en effet on a deux éprouvettes identiques, remplies l'une d'oxygène, l'autre de protoxyde d'azote, et que dans chacune d'elles on introduise une bulle de bioxyde d'azote, on verra instantanément apparaître des vapeurs rouges d'acide hypoazotique dans la première, tandis que rien ne se produira dansla seconde.

411. Combustions dans le bioxyde d'azote. — Le bioxyde d'azote renferme plus de la moitié de son poids d'oxygène qui, en se combinant avec un autre corps, dégagera 21,6 calories de plus que ne le ferait de l'oxygène pur ; il semble donc que les combinaisons doivent se faire plus activement dans le bioxyde d'azote que dans l'oxygène ou le protoxyde d'azote, et néanmoins cela n'arrive que dans des cas spéciaux, comme il est facile de le comprendre. Si, en effet, on introduit un corps enflammé, du charbon rouge par exemple, dans du bioxyde d'azote, celui-ci se décompose, mais l'oxygène mis en liberté se combine immédiatement au bioxyde non décomposé, pour faire de l'acide hypoazotique, qui ne se détruit qu'à une température très élevée. En réalité, quand on introduit dans du bioxyde d'azote un corps enflammé, on se trouve de suite en présence d'acide hypoazotique, et la réaction ne continue que si la température développée par le corps considéré, brûlant aux dépens du bioxyde d'azote, est suffisante pour détruire l'acide hypoazotique qui se forme, et le ramener à ses éléments azote et oxygène.

1. $Az + O^4 = AzO^4$ gaz $-2,6$ calories.
2. La formation de l'acide azoteux est endothermique :

$$Az + 3O = AzO^3 - 11,1 \text{ calories.}$$

Aussi une allumette présentant quelques points incandescents s'éteint dans le bioxyde d'azote, tandis qu'un charbon bien allumé qu'on y plonge brûle avec éclat.

412. Action de l'hydrogène. — Un mélange d'hydrogène et de bioxyde d'azote ne s'enflamme pas quand on en approche un corps allumé, ou quand on y fait passer une étincelle. La décomposition du bioxyde a bien lieu au contact de la flamme, mais l'oxygène mis en liberté se combine immédiatement au bioxyde restant pour faire de l'acide hypoazotique; en effet, cette opération a lieu à la température ordinaire, tandis que l'hydrogène, qui à froid ne peut pas se combiner avec l'oxygène, est respecté.

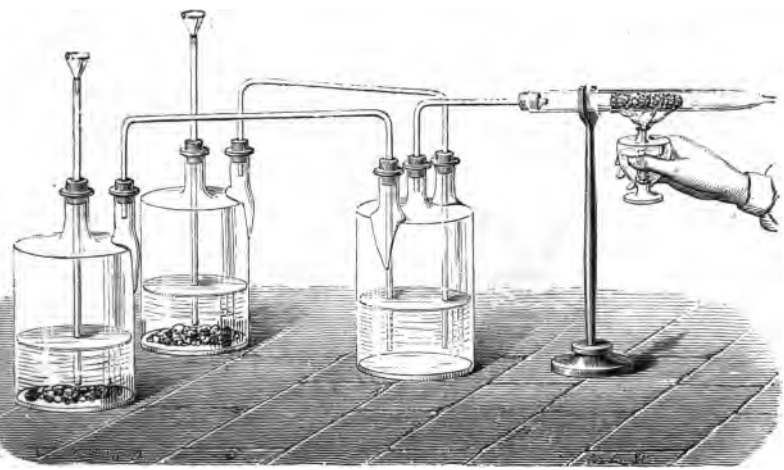


Fig. 81. — Passage d'un mélange d'hydrogène et de bioxyde d'azote sur de la mousse de platine.

Si l'on fait passer le mélange des deux gaz sur de la mousse de platine légèrement chauffée et placée dans un tube de verre (fig. 81), la réaction est différente; la condensation des gaz dans le corps poreux détermine une augmentation de pression, et on obtient de l'eau et du gaz ammoniac :

$$AzO^2 + 5H = 2HO + AzH^3 + (2 \times 29,1 + 12,2 + 21,6) \text{ calories.}$$

La réaction dégage beaucoup de chaleur, aussi, dès qu'elle est commencée, on peut cesser de chauffer la mousse de platine; elle continue malgré cela, et le platine devient incandescent. Il se forme de l'ammoniaque dont on reconnaît la présence avec un papier rouge de tour-

nesol qui, exposé aux vapeurs sortant du tube, vire immédiatement au bleu.

413. Préparation. — On obtient le bioxyde d'azote en décomposant l'acide azotique par certains métaux (**425**).

III. — ACIDE HYPOAZOTIQUE — AzO^4.

Équivalent en poids = 46. Équivalent en volume = 4.

414. — L'acide hypoazotique est un gaz rouge orangé qui se transforme facilement en un liquide ; il suffit en effet de le refroidir au-dessous de 22°, température à laquelle le liquide bout. Il se solidifie vers — 10° en une masse cristalline jaunâtre.

L'acide hypoazotique est faiblement endothermique :

$$Az + O^4 = AzO^4 - 2{,}6 \text{ calories.}$$

Il ne se produit pas directement, mais on l'obtient quand, dans un tube placé sur le mercure (fig. 82) et renfermant un mélange d'oxygène

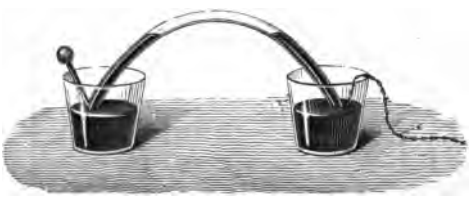


Fig. 82. — Combinaison de l'azote et de l'oxygène sous l'influence de l'étincelle en formant de l'acide hypoazotique.

et d'azote, on fait passer une série prolongée d'étincelles électriques ; l'énergie électrique fournit la chaleur nécessaire à la combinaison, et on voit bientôt apparaître des vapeurs rouges.

Nous savons qu'il se produit aussi quand on met de l'oxygène et du bioxyde d'azote en contact à la température ordinaire ; la réaction est alors exothermique, car on a :

$$AzO^2 + 2O = AzO^4 + (-2{,}6 + 21{,}6) \text{ calories.}$$

415. — C'est le plus difficilement décomposable des composés oxydés de l'azote ; il ne se sépare en ses éléments qu'au rouge vif.

L'acide hypoazotique est immédiatement décomposé par l'eau en acide azotique et bioxyde d'azote :

$$3AzO^4 + 2HO = 2(AzO^5,HO) \textit{ dissous} + AzO^2 + (2 \times 48{,}8 - 21{,}6 + 3 \times 2{,}6 - 2 \times 34{,}5) \text{ calories}^1.$$

1. $Az + O^6 + H + \text{Eau} = AzO^5,HO$ *dissous* $+ 48{,}8$ calories.

$q = +14,8$ calories ; la réaction exothermique se fait d'elle-même à la température ordinaire.

IV. — ACIDE AZOTIQUE — AzO^5.

Équivalent en poids = 54.

416. Acide anhydre. — L'acide azotique est un composé endothermique :

$$Az + 5O = AzO^5 \textit{ gazeux} - 0,6 \text{ calories}$$
$$Az + 5O = AzO^5 \textit{ solide} + 5,9 \text{ calories.}$$

C'est un corps solide, cristallisé, qui se décompose avec explosion quand on élève très légèrement sa température; il n'a que peu d'intérêt, mais il donne avec l'eau des combinaisons importantes.

417. Acide monohydraté. — Quand on laisse tomber des cristaux d'acide azotique dans de l'eau, ces deux corps se combinent en donnant de l'acide azotique monohydraté.

$$AzO^5 \textit{ solide} + HO = AzO^5,HO \textit{ liquide} + (41,6 - 5,9 - 34,5) \text{ calories.}$$

L'union des éléments simples, oxygène, hydrogène et azote, pour former de l'acide azotique monohydraté, s'effectue avec un notable dégagement de chaleur :

$$Az + O^6 + H = AzO^5,HO \textit{ liquide} + 41,6 \text{ calories.}$$

Aussi cet hydrate est-il beaucoup plus stable que l'acide azotique anhydre lui-même.

L'acide azotique monohydraté est un liquide incolore quand il est pur, ordinairement coloré en jaune par de l'acide hypoazotique: sa densité est 1,52; il bout à 86°, et se solidifie à 47°. Il répand à l'air des fumées blanches très irritantes, d'où son nom d'acide *azotique fumant.*

Ces vapeurs sont vénéneuses, et l'on doit éviter de les respirer, car elles corrodent les poumons, et sont la cause de graves affections de ces organes.

418. Action de l'eau. — Il se combine avec l'eau en dégageant de la chaleur et formant un nouvel hydrate $AzO^5,4HO$, l'*acide quadrihydraté,* qui constitue l'acide couramment employé dans le commerce; cet hydrate bout à 123°, et sa densité est 1,42. On a :

$$AzO^5,HO \textit{ liquide} + 3HO = AzO^5,4HO \textit{ liquide} + 4,13 \text{ calories.}$$

Quand l'acide monohydraté se dissout dans une grande quantité d'eau, il le fait aussi avec dégagement de chaleur. On a :

$$AzO^5,HO \textit{ liquide} + \text{Eau} = AzO^5,HO \textit{ dissous} + (48,8 - 41,6) \text{ calories.}$$

On en conclut qu'en se dissolvant vers 15° dans un excès d'eau, l'acide quadrihydraté dégage :

$$7,2 - 4,13 = +3,07 \text{ calories.}$$

419. Action de la chaleur. — La chaleur décompose l'acide azotique monohydraté. Ce corps, faiblement exothermique,

$$AzO^5 \textit{ solide} + HO = AzO^5,HO \textit{ liquide} + 1,2 \text{ calories},$$

se dédouble aisément en eau et acide azotique anhydre; mais celui-ci, qui est endothermique,

$$Az + 5O = AzO^5 \textit{ gaz} - 0,6 \text{ calories},$$

se sépare très facilement en oxygène et acide hypoazotique; aussi, quand on chauffe de l'acide monohydraté, il bout d'abord à 86°, mais peu à peu la température s'élève, une partie de l'acide se dédouble en oxygène, acide hypoazotique et eau, et cette dernière, se combinant à une autre portion, la transforme en acide quadrihydraté qui distille, si bien que la température monte peu à peu à 123°; l'on n'a plus alors que de l'acide quadrihydraté.

Les vapeurs d'acide azotique chauffées au rouge sombre dans un tube de porcelaine se décomposent en eau, acide hypoazotique et oxygène :

$$AzO^5,HO \textit{ gazeux} = AzO^4 \textit{ gaz} + O + HO \textit{ gaz} + (-2,6 + 29,2 - 34,4) \text{ calories}^1.$$

C'est là une réaction endothermique qui ne s'accomplit que par une application continue de la chaleur.

Au rouge blanc, l'acide hypoazotique est lui-même décomposé; on n'a plus que de l'eau, de l'oxygène et de l'azote.

$$AzO^5,HO \textit{ gazeux} = Az + 5O + HO \textit{ gaz} + (29,2 - 34,4) \text{ calories}.$$

420. Action de la lumière. — La lumière donne lieu à une décomposition analogue à celle que produit la chaleur, et l'acide hypoazotique formé se dissolvant dans l'acide azotique monohydraté, lui donne la couleur jaune qu'il présente ordinairement. Quant à l'acide azotique quadrihydraté, dont la formation s'est accomplie avec un dégagement de chaleur plus considérable que celle de l'acide monohydraté, il n'est pas altéré par la lumière.

421. Rôle oxydant de l'acide azotique. — L'acide azotique étant un corps facile à décomposer, cédera de l'oxygène dans un grand nombre de circonstances, et par suite se comportera comme un oxydant énergique :

422. Action des métaux. — Hydrogène. — Un mélange d'hydrogène et de vapeur d'acide azotique passant dans un tube chauffé, donne de l'eau et de l'azote.

$$AzO^5,HO \textit{ gazeux} + 5H = 6HO \textit{ gazeux} + Az + (6 \times 29,2 - 34,4) \text{ calories}.$$

1. La formation de l'acide gazeux à partir de ses éléments dégage 34,4 calories :

$$Az + O^6 + H = AzO^5,HO \text{ gazeux} + 34,4 \text{ calories}.$$

Cette réaction est très fortement exothermique, par suite, elle se produit sous l'influence d'une très faible élévation de température.

En élevant la pression, par exemple en faisant intervenir un corps poreux tel que la mousse de platine, l'azote lui-même se combinera à l'hydrogène et deviendra de l'ammoniaque, ce que nous avons déjà vu se faire avec le protoxyde et le bioxyde d'azote.

$$AzO^5,HO\ gazeux + 9H = 6HO + AzH^3 + Az + (6 \times 29,2 + 12,2 - 41,6)\ \text{calories.}$$

Pour réaliser cette expérience, on prépare de l'hydrogène dans un flacon à deux tubulures, et on le fait passer dans une éprouvette remplie de pierre ponce imbibée d'acide azotique monohydraté, où il se

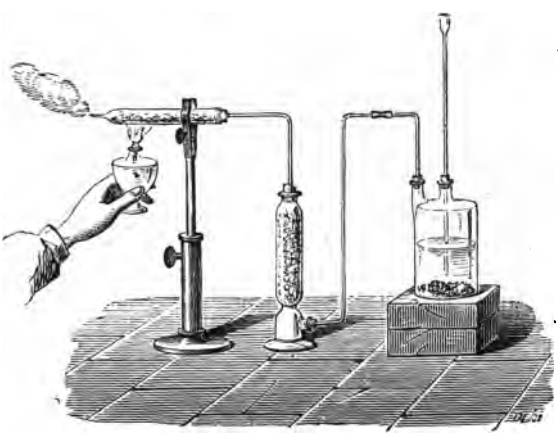


Fig. 83. — Formation d'ammoniaque en dirigeant un mélange d'hydrogène et de vapeur d'acide azotique, sur de la mousse de platine.

charge de vapeurs de cet acide; le mélange d'hydrogène et de vapeurs acides qui sort de l'éprouvette passe de là dans un tube de verre horizontal, renfermant de la mousse de platine légèrement chauffée; il se dégage de l'ammoniaque (*fig.* 83).

423. Action des métaux sur l'acide concentré. — 1° Quand on attaque l'*acide azotique concentré* par un métal facilement oxydable (c'est-à-dire qui se combine à l'oxygène avec un notable dégagement de chaleur), il se forme de l'acide hypoazotique et un oxyde; ainsi avec l'étain :

$$Sn + 2AzO^5,HO$$
$$= SnO^2 + 2AzO^4 + 2HO + (67,9 - 2 \times 2,6 + 2 \times 34,5 - 2 \times 41,6)\ \text{calories.}$$

Ici $q = +\ 88,4$ calories; aussi la réaction commence-t-elle à froid,

et en même temps il y a une élévation considérable de température. De même :

$$Cu + AzO^5,HO = CuO + AzO^4 + HO + (19,2 - 2,6 + 34,5 - 41,6) \text{ calories.}$$

Ici $q = +13,9$ calories, et, en effet, il suffit de laisser tomber un morceau de cuivre dans de l'acide azotique monohydraté pour avoir un dégagement abondant de vapeurs d'acide hypoazotique, accompagné d'un échauffement notable ; de plus, l'oxyde de cuivre, à mesure qu'il se forme, se combine avec de l'acide azotique pour former un azotate avec dégagement de chaleur, ce qui contribue encore à faciliter la réaction.

Avec le potassium ou le sodium, l'action s'effectue avec une telle élévation de température qu'il y a explosion.

2° Au contraire, le platine n'attaquera pas l'acide azotique concentré, car :

$$Pt + AzO^5,HO = PtO + AzO^4 + HO + (7,5 - 2,6 + 34,5 - 41,6) \text{ calories.}$$

$q = -2,2$ calories. L'or se comportera de même pour une raison analogue.

424. Action des métaux sur l'acide étendu. — 1° Si l'acide azotique que l'on emploie est *étendu* d'eau, comme il a dégagé de la chaleur en se dissolvant, il se décompose avec moins de facilité, et les réactions qu'il donne avec les métaux sont moins énergiques ; comme de plus l'acide hypoazotique, au contact de l'eau, se dédouble en acide azotique et bioxyde d'azote (**414**), c'est ce dernier corps que l'on obtiendra. Avec le cuivre, par exemple :

$$3Cu + AzO^5,HO \textit{ dissous}$$
$$= 3CuO + AzO^2 + HO + (3 \times 19,2 - 21,6 + 34,5 - 48,8 \text{ calories}^{(1)}).$$

$q = +21,7$ calories ; la réaction sera donc facile ; de plus, l'oxyde de cuivre, à mesure qu'il se forme, se transforme en azotate avec dégagement de chaleur, et cela rend la réaction encore plus exothermique ; on a en réalité :

$$3Cu + 4(AzO^5,HO) = 3(CuO,AzO^5) + AzO^2 + 4HO + q.$$

q étant, grâce à la formation de l'azotate de cuivre, plus grand que nous ne l'avons calculé au moyen de l'équation précédente. La réaction a lieu, en effet, à la température ordinaire, et c'est elle qui sert à préparer le bioxyde d'azote.

425. *Préparation du bioxyde d'azote.* — On introduit de la tournure de cuivre dans un flacon à deux tubulures (*fig.* 84), dont l'une porte un tube droit à entonnoir, et l'autre un tube de dégagement se ren-

(1) Car $Az + O^6 + H = AzO^5,HO$ dissous $+ 48,8$ calories ; l'acide monohydraté en se dissolvant dans une grande quantité d'eau dégage 7,2 calories par équivalent.

dant sous une éprouvette pleine d'eau ; le flacon étant à moitié rempli d'eau, on y verse de l'acide azotique ordinaire, il se forme de l'oxyde de cuivre qui se combine avec de l'acide azotique pour faire de l'azotate de cuivre, et il se dégage du bioxyde d'azote.

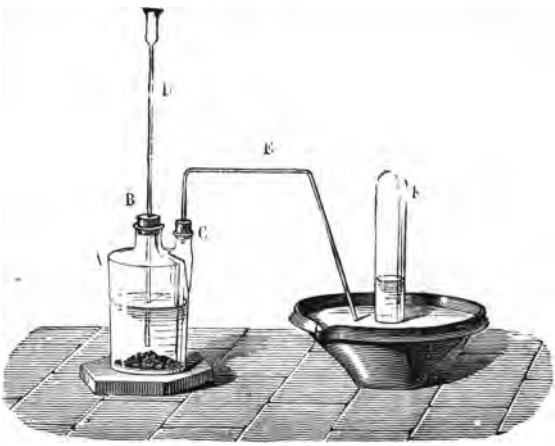


Fig. 84. — Préparation du bioxyde d'azote.

Au commencement de l'opération, le bioxyde d'azote qui se dégage forme, avec l'oxygène de l'air qui remplit le flacon, de l'acide hypoazotique, mais celui-ci, au contact de l'eau, se dédouble en acide azotique et bioxyde d'azote, et peu à peu tout l'oxygène disparaît. L'azote restant dans le flacon est entraîné par les premières portions de bioxyde d'azote qu'on laisse perdre, et on reçoit ensuite le gaz dans les éprouvettes destinées à le recueillir.

426. — 2° Les métaux qui dégagent en s'oxydant une quantité notable de chaleur, décomposeront l'acide azotique à froid comme le fait le cuivre. Il n'en sera pas de même de ceux dont l'oxyde est faiblement exothermique ; avec l'argent, par exemple :

$$3Ag + AzO^5,HO \textit{ dissous}$$
$$= 3AgO + AzO^2 + HO + (3 \times 3{,}5 - 21{,}6 + 34{,}5 - 48{,}8) \text{ calories.}$$

$q = -25{,}4$, la réaction est endothermique. De même qu'avec le cuivre, l'oxyde d'argent formé se transforme à mesure en azotate, mais cette réaction ne dégage que peu de chaleur, et on aura :

$$3Ag + 4(AzO^5,HO) \textit{ dissous} = 3(AgO,AzO^5) \textit{ dissous} + AzO^2 + 4HO +$$
$$+ (3 \times 1{,}3 - 21{,}6 + 4 \times 34{,}5 - 4 \times 48{,}8) \text{ calories}^1.$$

1. La chaleur de formation de l'azotate d'argent dissous est 1,3.

$$Az + O^6 + Ag = AzO^5,AgO \textit{ dissous} + 1{,}3 \text{ calories.}$$

$q = -66,9$ calories ; la réaction est fortement endothermique ; aussi elle n'a lieu qu'à chaud, mais elle sera d'autant plus facile que l'on emploiera de l'acide moins étendu.

Avec l'or, dont l'oxyde se forme avec absorption de chaleur, l'attaque n'a jamais lieu.

427. Action de l'acide chlorhydrique. — Eau régale. — Lorsqu'on mélange de l'acide chlorhydrique et de l'acide azotique, la liqueur se colore en rouge ; il se forme du chlore, de l'acide hypoazotique et de l'eau.

$$AzO^5,HO + HCl \textit{ dissous}$$
$$= AzO^4 + Cl + 2HO + (-2,6 + 2 \times 34,5 - 41,6 - 39,3) \text{ calories.}$$

$q = -14,5$; la réaction est endothermique, mais elle a lieu à la faveur de la formation d'autres corps (AzO^2Cl et AzO^2Cl^2) qui se produisent dans la liqueur.

Le mélange d'acides azotique et chlorhydrique pouvant donner du chlore, attaque l'or et le platine que les deux acides pris séparément n'altèrent pas, mais avec lequel le chlore forme un chlorure exothermique :

$$2Au + 3Cl = Au^2Cl^3 + 22,8 \text{ calories ;}$$

En effet, si, prenant deux ballons contenant chacun une feuille d'or battu, on verse dans l'un de l'acide chlorhydrique, et dans l'autre de l'acide azotique, l'or demeure inaltéré même quand on chauffe les ballons ; mais si l'on vient à mélanger leur contenu, la dissolution du métal a lieu avec une grande rapidité. Cette propriété de dissoudre l'or (le roi des métaux) a fait donner à ce mélange d'acides le nom d'*eau régale*.

On la prépare en mélangeant les deux acides en proportions variables ; l'eau régale la plus employée se fait avec une partie d'acide azotique à 35° Baumé, et 4 d'acide chlorhydrique à 22°.

428. Usages de l'acide azotique. — L'acide azotique est très employé dans l'industrie ; non seulement il sert à faire des azotates en se combinant avec les oxydes métalliques, mais il est utilisé dans la fabrication de l'acide sulfurique (**476**) et dans d'autres opérations industrielles.

C'est lui qui, grâce à la facilité avec laquelle il est attaqué par certains métaux, est employé dans la gravure sur cuivre, sous le nom d'*eau forte*. A cet effet, on recouvre une plaque de cuivre avec un vernis mince et résistant, sur lequel on reporte le dessin à reproduire, puis on suit les traits de celui-ci avec une pointe fine et dure, de manière à enlever le vernis et à mettre à nu le métal. On entoure alors la plaque d'un bourrelet de cire, et on la recouvre d'acide azotique étendu, qui dissout le cuivre partout où il le trouve à nu ; au bout d'un certain

temps, on lave la plaque avec de l'eau et on la sèche, on enlève le vernis avec de l'essence de térébenthine, et on trouve le dessin tracé sur le cuivre en traits plus ou moins profonds.

429. Préparation. — L'acide azotique s'obtient comme on l'expliquera plus loin (**555**) en décomposant un azotate par de l'acide sulfurique.

COMBINAISONS OXYGÉNÉES DU PHOSPHORE.

430. — Le phosphore et l'oxygène se combinent en plusieurs proportions et donnent :

L'acide hypophosphoreux . . PhO | L'acide phosphoreux. . . . PhO^3
L'acide phosphorique. . . . . PhO^5

Nous étudierons seulement ce dernier.

V. — ACIDE PHOSPHORIQUE — PhO^5.

Équivalent en poids = 71.

431. Acide phosphorique anhydre. — Combustion du phosphore dans l'oxygène. — Lorsqu'on plonge dans un flacon rempli d'oxygène une coupelle de terre soutenue par un fil de fer fixé à un bouchon de liège, et contenant un fragment de phosphore allumé (*fig.* 85);

Fig. 85. — Combustion vive du phosphore dans l'oxygène.

celui-ci continue à brûler avec un éclat très vif, en même temps que d'épaisses fumées blanches remplissent le flacon. On obtient un résultat analogue en remplaçant l'oxygène par du protoxyde et même par du bioxyde d'azote; c'est qu'en effet la matière blanche qui prend naissance dans ces conditions, se forme avec un dégagement de chaleur très considérable, et suffisant pour séparer en ses éléments l'acide hypoazotique qui provient de la décomposition du bioxyde d'azote. Ce produit blanc est de l'acide phosphorique anhydre PhO^5; on a :

$$Ph + 5O = PhO^5 \textit{ solide} + 181{,}9 \text{ calories.}$$

On comprend donc que la flamme du phosphore qui brûle soit extrêmement chaude; l'acide phosphorique solide qui y devient incandescent la rend très brillante.

On ne peut obtenir ainsi que de faibles quantités d'acide phosphorique ; on le prépare en abondance en remplaçant l'oxygène pur par de l'air qui en contient.

432. Préparation. — On se sert pour cela d'un ballon B à 3 tubulures (*fig.* 86) que l'on dispose sur un support ; l'une des tubulures latérales communique avec un flacon *c* et un tube K remplis de matières avides d'eau, l'autre est reliée à un flacon bitubulé bien sec A, portant

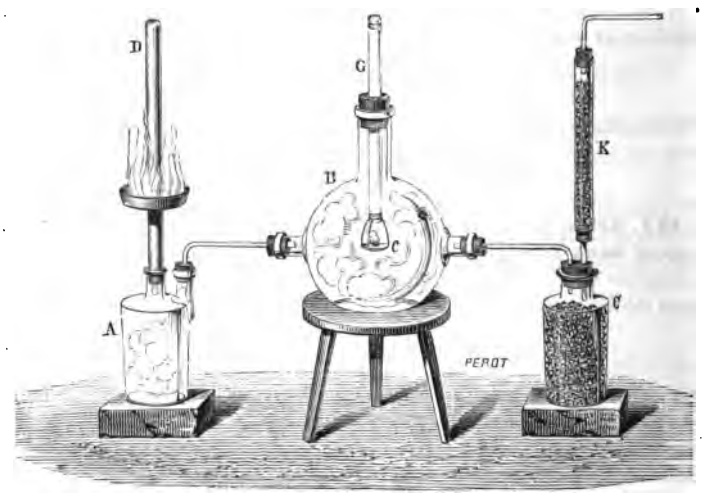


Fig. 86. — Préparation de l'acide phosphorique anhydre.

sur sa seconde tubulure un tube de cuivre D garni d'un plateau métallique ; celui-ci sert à faire brûler de l'alcool ou du charbon, de manière à chauffer l'air du tube de cuivre qui joue ainsi le rôle de cheminée d'appel et détermine la production d'un courant d'air ; enfin dans la tubulure médiane du ballon passe un tube de porcelaine G soutenu par un bouchon, et auquel est attaché, à la partie inférieure et avec des fils de métal, un petit creuset de porcelaine *c*. On laisse tomber dans ce creuset un fragment de phosphore, on l'enflamme avec une tige de fer chauffée, puis on ferme avec un bouchon l'orifice supérieur du tube de porcelaine et on chauffe le tube de cuivre de manière à déterminer un courant d'air dans le ballon. Cet air se dessèche parfaitement dans le tube et le flacon CK, le phosphore brûle et donne des flocons blancs qui tombent au fond du ballon, et dont quelques-uns, entraînés par l'azote de l'air (l'air et un mélange d'oxygène et d'azote) qui se dégage, vont se rassembler dans le flacon A. On fait tomber de temps

en temps par le tube de porcelaine un fragment de phosphore, et l'on obtient ainsi, tant qu'on en veut, des flocons d'acide phosphorique qu'on recueille rapidement dans un flacon bien sec.

433. Propriétés. — L'acide phosphorique est un corps solide, blanc, sans odeur. Il fond au rouge vif, et se volatilise très difficilement au rouge blanc ; c'est, comme on l'a vu, un corps très exothermique et, par suite, très difficile à décomposer.

434. Action du charbon. — L'acide phosphorique, très fortement chauffé avec du carbone, donne de l'oxyde de carbone et du phosphore :

$$PhO^5 + 5C = 5CO + Ph + (5 \times 14 - 181,9) \text{ calories.}$$

$q = 5 \times 14 - 181,9 = -111,9$ calories en ne tenant pas compte de la chaleur latente de vaporisation du carbone qui est solide au premier membre, et gazeux dans l'oxyde de carbone du second ; cette réaction endothermique n'a lieu que par le secours d'une énergie étrangère, la chaleur développée dans le fourneau, et qu'il est nécessaire de maintenir tout le temps que l'opération dure.

Cette réaction est importante, c'est elle qui permet de préparer le phosphore ; toutefois, au lieu d'opérer avec de l'acide phosphorique pur qu'il faudrait tout d'abord obtenir, on a recours à un procédé beaucoup plus compliqué, mais aussi bien plus pratique ; au lieu d'acide phosphorique on se sert d'un phosphate qui peut, comme l'acide lui-même, être réduit par le charbon (Voir **592**).

435. Action de l'eau. — Hydrates d'acide phosphorique. — L'acide phosphorique, mis au contact de l'eau, produit un sifflement aigu, semblable à celui d'un fer rouge que l'on plonge dans ce liquide et qui est dû à la même cause ; le fer rouge produit brusquement une certaine quantité de vapeur qui s'échappe avec le bruit particulier que l'on connaît, l'acide phosphorique au contact de l'eau dégage une très grande quantité de chaleur, et il se produit de la vapeur qui se dégage comme dans le cas du fer rouge. Un équivalent d'acide phosphorique, en se dissolvant dans une grande quantité d'eau, produit 20,8 calories. Donc, puisque :

$$Ph + O^5 = PhO^5 \textit{ solide} + 181,9 \text{ calories,}$$

on a :

$$Ph + O^5 = PhO^5 \textit{ dissous} + 202,7 \text{ calories.}$$

Non seulement l'acide phosphorique se dissout dans l'eau, mais il se combine avec ce liquide en donnant des hydrates ; on en connaît 3 qui renferment :

PhO^5,HO	Acide métaphosphorique,
$PhO^5,2HO$	Acide pyrophosphorique,
$PhO^5,3HO$	Acide phosphorique ordinaire,

et que l'on prépare en mélangeant l'acide anhydre avec des quantités d'eau déterminées.

436. Préparation de l'acide trihydraté. — Le plus important est le dernier qu'on appelle acide *phosphorique trihydraté* ou *acide phosphorique ordinaire;* on peut l'obtenir sans passer par l'acide phosphorique anhydre, en se servant pour oxyder le phosphore d'un autre corps que l'oxygène.

Si l'on plonge un bâton de phosphore dans de l'acide azotique monohydraté, il se forme de l'acide hypoazotique (le composé le plus stable de l'azote), de l'acide phosphorique et de l'eau :

$$\begin{aligned} &\mathrm{Ph} + 5\mathrm{AzO^5,HO} \\ &= \mathrm{PhO^5}\ \textit{dissous} + 5\mathrm{AzO^4} + 5\mathrm{HO} + (202{,}7 - 5\times 2{,}6 + 5\times 34{,}5 - 5\times 41{,}6)\ \text{calories} \end{aligned}$$

$q = +\ 154{,}2$ calories; aussi grâce à ce très fort dégagement de chaleur, l'élévation de température est-elle considérable. On voit, au bout de quelques instants, le phosphore fondre et des vapeurs d'acide hypoazotique se dégager; puis la température s'élève de plus en plus, l'acide azotique se met à bouillir, le phosphore prend feu, et il se produit une détonation très dangereuse. Il n'en est plus de même quand on opère avec de l'acide azotique très étendu, la grande quantité d'eau ajoutée prenant pour s'échauffer un grand nombre de calories, la température s'élève peu, et la réaction a lieu sans danger; on la fait même à chaud afin qu'elle soit plus rapide.

Pour préparer l'acide phosphorique ordinaire, on introduit du phos-

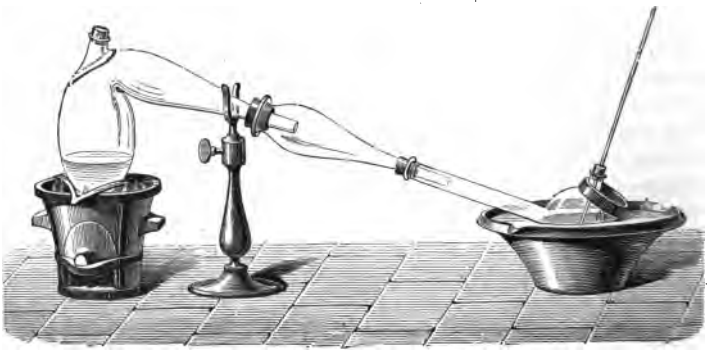


Fig. 87. — Préparation de l'acide phosphorique trihydraté.

phore avec 15 ou 20 fois son poids d'acide azotique à 20° Baumé dans une cornue de verre, dont on adapte le col à une allonge fixée dans celui d'un ballon sur lequel on fait couler constamment un courant d'eau froide, puis on chauffe la cornue (*fig.* 87); le phosphore fond, et

l'oxydation commence avec dégagement de vapeurs d'acide hypoazotique, mais comme celui-ci se trouve en contact avec de l'eau, il se dédouble en acide azotique et bioxyde d'azote, de sorte que c'est ce dernier gaz qui se dégage de la cornue; en même temps, il distille de l'acide azotique dans le ballon refroidi ainsi que de petites quantités de vapeurs de phosphore.

Quand tout le phosphore a disparu de la cornue, on verse le liquide dans une capsule, et on l'évapore jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'un sirop épais; celui-ci est de l'acide phosphorique trihydraté, $PhO^5,3HO$.

436. — L'acide phosphorique trihydraté se produit encore quand on abandonne un bâton de phosphore dans l'air humide à la température ordinaire; il s'oxyde lentement en donnant de l'acide phosphorique, celui-ci attire l'humidité de l'air, et il se forme de l'acide trihydraté qui coule le long du bâton de phosphore. On dispose habituellement ce bâton dans un tube de verre (*fig.* 88) étranglé par en bas, et assez

Fig. 88. — Oxydation lente du phosphore à l'air.

large pour permettre la circulation de l'air; on réunit plusieurs de ces tubes dans un entonnoir posé sur un flacon, et on recouvre le tout d'une cloche; l'oxydation du phosphore se fait peu à peu, et le liquide coule dans le flacon. Mais le produit ainsi obtenu n'est pas pur et renferme toujours de l'acide phosphoreux.

437. Propriétés. — L'hydrate, $PhO^5,3HO$, peut cristalliser, quoique difficilement, en prismes droits à base rhombe; il fond à 42°, et quand on le chauffe vers 200° il se décompose en perdant de l'eau; au rouge, il n'en retient qu'un équivalent et devient acide *métaphosphorique* PhO^5,HO qui, lui, ne se décompose pas par la chaleur. Cela tient à ce que l'acide anhydre, en se combinant avec l'eau pour former PhO^5,HO, dégage une quantité de chaleur notable, tandis que l'hydrate PhO^5,HO en s'unissant avec de l'eau pour former soit $PhO^5,2HO$, soit $PhO^5,3HO$

n'en dégage que fort peu, et donne, par suite, des combinaisons instables, c'est-à-dire que la chaleur décompose avec facilité.

438. — L'acide phosphorique anhydre en se combinant avec l'eau pour former l'hydrate $PhO^5,3HO$ dégage 18,1 calories, aussi cette combinaison est-elle très facile, et l'acide anhydre très avide d'eau; cette propriété le fait employer pour dessécher complètement les gaz. On saupoudre des petits fragments de pierre ponce (substance très poreuse) avec de l'acide phosphorique anhydre, et on remplit de cette matière une éprouvette de verre portant une tubulure en bas, et une ouverture en haut; on ferme ces orifices avec un bouchon muni d'un tube

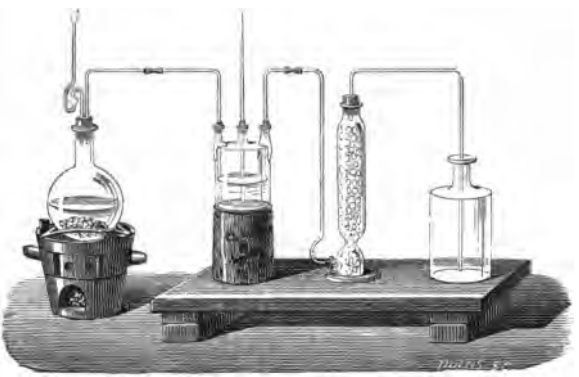


Fig. 89. — Dessiccation d'un gaz au moyen d'une éprouvette à ponce phosphorique.

de verre (fig. 89) et on fait arriver par en bas le gaz à dessécher; celui-ci forcé de traverser la colonne poreuse de ponce saupoudrée d'acide phosphorique y laisse toute la vapeur d'eau qu'il contenait, et s'échappe parfaitement sec à la partie supérieure de l'éprouvette.

439. — L'acide phosphorique se combine avec les oxydes métalliques, pour donner des phosphates (**589**).

C'est un acide très corrosif et c'est lui qui, en se formant dans la plaie, rend très douloureuses les brûlures occasionnées par le phosphore; on traite cette brûlure d'abord en la bien lavant pour enlever, autant que possible, l'acide phosphorique qui s'est produit, puis on la recouvre de magnésie délayée dans de l'eau; cet oxyde se combine avec l'acide en donnant un phosphate tout à fait inoffensif et il l'empêche ainsi de détruire les tissus qu'il touche.

COMBINAISONS OXYGÉNÉES DU SOUFRE.

440. — Le soufre et l'oxygène s'unissent en diverses proportions pour faire un grand nombre de composés dont les principaux sont :

L'acide hyposulfureux. . . .	S^2O^2	L'acide sulfurique.	SO^3
— sulfureux.	SO^2	— persulfurique . . .	S^2O^7

Nous étudierons les deux principaux : l'acide sulfureux et l'acide sulfurique.

I. — ACIDE SULFUREUX — SO^2.

Équivalent en poids = 32. Équivalent en volume = 2.

441. — L'acide sulfureux qui se dégage aux environs des volcans est connu de toute antiquité; c'est un gaz incolore, d'une odeur vive et qui provoque la toux. Sa formation est endothermique :

$$S + O^2 = SO^2\,gaz + 34{,}6 \text{ calories}$$

en se dissolvant dans l'eau il dégage 3,9 calories ; de sorte qu'on a :

$$S + O^2 = SO^2\,dissous + 38{,}4 \text{ calories.}$$

Ce composé fortement endothermique se forme sans difficulté par l'union directe de ses éléments; si on descend dans un flacon plein d'oxygène (*fig.* 90) une coupelle de terre contenant un morceau de soufre allumé, celui-ci brûle avec une belle flamme bleue en donnant de l'acide sulfureux. Il en est de même quand on remplace l'oxygène par du protoxyde d'azote; mais dans le bioxyde, la combustion du soufre est difficile, car la température qu'il produit en brûlant est à peine suffisante pour décomposer l'acide hypoazotique qui provient de la destruction du bioxyde d'azote.

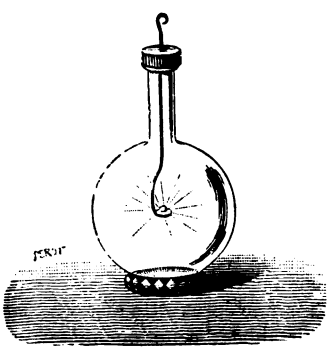


Fig. 90. — Combustion vive du soufre dans l'oxygène.

442. Liquéfaction. — Il se liquéfie sans aucune difficulté, car il suffit de le refroidir à — 10° sous la pression atmosphérique; pour cela on fait arriver le gaz dans un petit ballon plongé au milieu d'un mélange de 1 partie de sel marin pour 2 de glace pilée.

On peut aussi préparer le gaz dans un ballon B, le sécher dans un flacon F contenant de l'acide sulfurique et le recevoir dans un tube M entouré d'un mélange réfrigérant, où il se liquéfie; le liquide s'écoule

par une branche verticale soudée au tube M dans un petit flacon F′ également refroidi, où on le recueille (*fig.* 91).

L'acide sulfureux liquide est incolore, très mobile, sa densité est 1,45; il bout à — 8° sous la pression atmosphérique; évaporé dans le vide, il produit un abaissement de température de — 68°.

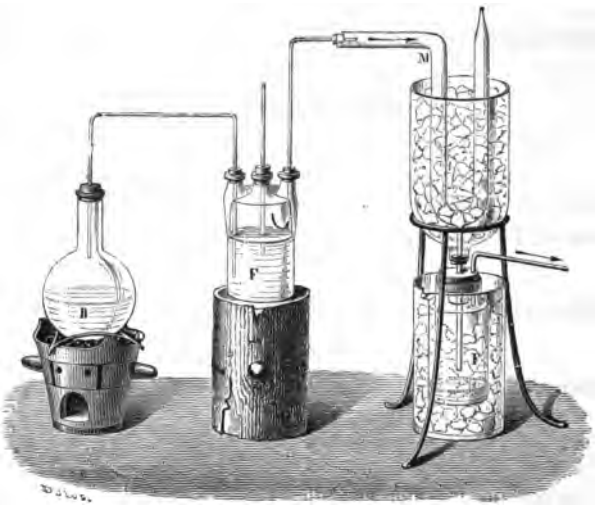


Fig. 91. — Liquéfaction de l'acide sulfureux.

On peut produire une très basse température en vaporisant l'acide sulfureux liquide à l'aide d'un courant d'air rapide; le froid dû à l'évaporation du liquide est assez intense pour congeler le mercure qui se solidifie à — 40°. Pour faire cette expérience, on place l'acide sulfureux dans une éprouvette de verre (*fig.* 92) fermée par un bouchon muni de trois tubes; celui du milieu est en verre mince fermé par en bas et contient le mercure, il plonge jusqu'au fond de l'acide sulfureux; le deuxième ouvert aux deux bouts plonge aussi jusqu'au fond de l'acide, et communique avec un fort soufflet; le dernier, ouvert aux deux extrémités, est relié à un caoutchouc qui entraîne au dehors l'air chargé d'acide sulfureux; enfin, l'éprouvette qui contient l'acide liquide est fixée à l'aide d'un bouchon dans le col d'un grand flacon, ce qui permet de maintenir debout, et sans difficulté aucune, l'ensemble de l'appareil. Quand on souffle avec le soufflet, l'air traversant l'acide sulfureux liquide entraîne la vapeur qui le surmonte, l'évaporation se fait très rapidement, la température s'abaisse, et bientôt le mercure se solidifie

en une masse qui se laisse écraser comme du plomb quand on la frappe avec un maillet.

En faisant arriver dans le tube du milieu un courant de chlore ou d'ammoniaque au lieu de mercure, ces gaz se liquéfient.

Fig. 92. — Solidification du mercure par évaporation de l'acide sulfureux liquide.

443. Solidification. — L'acide sulfureux refroidi à — 75° dans le mélange d'acide carbonique solide et d'éther se solidifie en une masse blanche cristalline.

444. Densité. — L'acide sulfureux est formé par l'union de 1 équivalent ou 1 volume de soufre, avec 2 équivalents ou 2 volumes d'oxygène ; il y a donc, d'après la loi de Gay-Lussac, condensation en 2 volumes, et on a, pour la densité du gaz :

$$D = 0,0692 \times 32 = 2,22;$$

un litre d'acide sulfureux à 0° et 760^{mm} pèse :

$$1,293 \times 2,22 = 2^{gr},87.$$

445. Solubilité. — L'acide sulfureux est très soluble dans l'eau ; un litre de ce liquide dissout 80 litres d'acide à 0°, et 50 à la température ordinaire.

446. Action de la chaleur. — L'acide sulfureux formé avec grand dégagement de chaleur est difficile à décomposer par cet agent ; cependant, quand on le chauffe très fortement, il se dédouble partiellement

en soufre et en oxygène; M. H. Sainte-Claire Deville l'a démontré à l'aide de son *tube chaud et froid* (**282**) :

Un tube mince de laiton argenté est soutenu par des bouchons dans l'axe d'un tube de porcelaine, et le système ainsi constitué est chauffé très fortement dans un fourneau à reverbère, pendant qu'on fait passer constamment un courant d'eau froide dans le tube de laiton. Les bouchons qui soutiennent celui-ci sont percés de trous qui donnent passage à des tubes de verre, par lesquels on fait arriver un courant d'acide sulfureux dans l'intervalle annulaire compris entre les deux tubes. Au contact de la paroi de porcelaine violemment chauffée l'acide sulfureux se dissocie, et le soufre mis en liberté va se déposer sur le tube froid, où il se combine avec l'argent qui le recouvre, en donnant du sulfure d'argent, noir; on trouve en effet une mince couche de cette substance sur le tube de métal argenté, quand on démonte l'appareil après l'avoir laissé refroidir.

L'étincelle électrique, agissant par sa température très élevée, décompose aussi partiellement l'acide sulfureux en soufre et en oxygène.

447. Action de l'hydrogène. — L'hydrogène réduit facilement l'acide sulfureux en donnant de l'eau et du soufre :

$$SO^2 + 2H = 2HO\ gaz + S + (2 \times 29{,}1 - 34{,}6)\ \text{calories}$$

la réaction a lieu quand on fait passer le mélange des deux gaz dans un tube de porcelaine chauffé au rouge sombre.

La décomposition peut même avoir lieu à la température ordinaire,

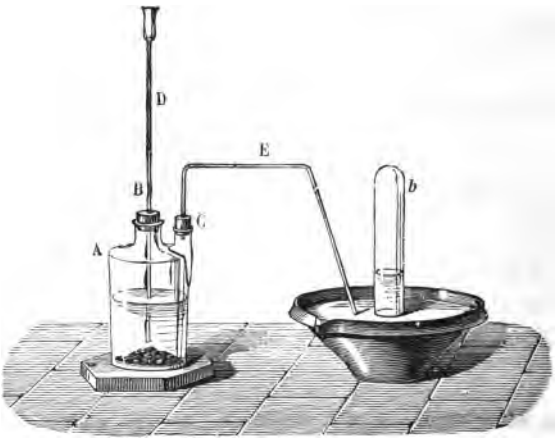


Fig 93. — Transformation de l'acide sulfureux en acide sulfhydrique dans un appareil à gaz hydrogène.

quand on opère en présenee de l'eau, le soufre passe alors à l'état d'acide sulfhydrique :

$$SO^2\ dissous + 3H = 2HO\ liquide + HS\ dissous + (2 \times 34{,}6 + 4{,}6 - 38{,}4)\ \text{calories.}$$

On réalise cette réduction en versant quelques gouttes d'une solution d'acide sulfureux dans un appareil à hydrogène qui fonctionne (*fig.* 93), il se dégage bientôt de l'hydrogène sulfuré qu'on reconnaît à son odeur.

Ce gaz, qui est très facile à décomposer par la chaleur (**271**), ne peut pas, pour cette raison, se former quand on fait passer le mélange d'acide sulfureux et d'hydrogène dans un tube chauffé au rouge.

448. Action des métaux. — Ceux qui dégagent, en s'oxydant, plus de chaleur que n'en donne la formation de l'acide sulfureux, décomposeront ce gaz. Le sodium, par exemple, brûle avec éclat quand on le chauffe dans un courant d'acide sulfureux, il se forme de la soude et du sulfure de sodium; de même l'étain légèrement chauffé s'enflamme dans l'acide sulfureux en donnant un mélange d'oxyde et de sulfure d'étain, réactions qui dégagent plus de 34,6 calories.

449. Action de l'oxygène. — L'oxygène s'unit facilement à l'acide sulfureux pour donner de l'acide sulfurique (**456**, **476**).

$$SO^2 + O = SO^3 \textit{ solide} + (51,8 - 34,6) \text{ calories.}$$

450. Action du charbon. — Le charbon poreux absorbe le gaz acide sulfureux, et peut en condenser jusqu'à soixante-cinq fois son volume; on le constate en introduisant dans une éprouvette d'acide sulfureux placée sur le mercure, un morceau de charbon de bois éteint avec les précautions que nous avons indiquées à propos du gaz ammoniac (**314**); le charbon refroidi absorbe très rapidement l'acide sulfureux, et le mercure monte jusqu'au haut de l'éprouvette.

451. Action du chlore. — Le chlore sec se combine avec l'acide sulfureux sec à volumes égaux, pour donner un composé particulier SO^2Cl

$$SO^2 \textit{ gaz} + Cl = SO^2Cl \textit{ gaz} + (41,2 - 34,6) \text{ calories.}$$

Il n'en est plus de même quand on opère en présence de l'eau, il se forme alors de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique :

$$SO^2 \textit{ dissous} + Cl + HO = HCl \textit{ dissous} + SO^3 \textit{ dissous} + (39,3 + 70,2 - 38,4 - 34,6) \text{ calories.}$$

La formation des corps qui se trouvent au 2e membre de l'équation, dégage en effet bien plus de chaleur que celle des corps qui se trouvent au premier. La réaction fortement exothermique ($q = +36,6$ calories) s'accomplit à la température ordinaire; il suffit de mélanger ensemble de l'eau de chlore et une dissolution d'acide sulfureux pour obtenir immédiatement de l'acide sulfurique.

452. Action de l'acide sulfhydrique. — Pour une raison analogue, l'acide sulfhydrique et l'acide sulfureux se décomposent réciproquement en donnant de l'eau et du soufre :

$$SO^2 + 2HS = 2HO \textit{ gaz} + 3S + (2 \times 29,2 - 34,6 - 2 \times 2,3) \text{ calories}$$

$q = +19,2$ calories; les deux gaz secs n'agissent pas l'un sur l'autre à la température ordinaire, mais pour déterminer la réaction, il suffit d'approcher une allumette enflammée du mélange, ou de le faire passer dans un tube légèrement chauffé.

Si au contraire on opère en présence de l'eau, les mêmes composés prennent naissance :

$$SO^2 \textit{ dissous} + 2HS \textit{ dissous} = 2HO \textit{ liquide} + 3S + (2 \times 34,5 - 38,4 - 2 \times 4,6) \text{ calories};$$

mais $q = +21,4$ calories, et la réaction a lieu à la température ordinaire; il suffit en effet de faire passer dans une dissolution d'acide sulfureux un courant d'acide sulfhydrique, pour voir un dépôt de soufre apparaître.

453. Action des oxydes. — L'acide sulfureux se combine aux oxydes métalliques pour donner des *sulfites*; dans certains cas, il réduit partiellement ces oxydes en formant avec leur oxygène de l'acide sulfurique.

454. Usages. — L'acide sulfureux étant très difficile à décomposer par la chaleur, ne se dédouble pas au contact d'un corps enflammé, aussi ce dernier s'y éteint faute d'oxygène. Cette propriété fait employer l'acide sulfureux pour éteindre les feux de cheminée; on répand sur le foyer une certaine quantité de fleur de soufre, elle brûle en donnant de l'acide sulfureux aux dépens de l'oxygène de l'air contenu dans la cheminée, et si on bouche l'orifice de celle-ci avec des draps mouillés, de telle façon que l'air n'y puisse pas rentrer, elle ne contient bientôt plus que de l'azote et de l'acide sulfureux; la suie enflammée s'éteint alors, puisqu'il n'y a plus d'oxygène pour entretenir sa combustion.

L'acide sulfureux altère beaucoup de matières colorantes en s'emparant de leur oxygène; une fleur par exemple, introduite dans une éprouvette remplie de ce gaz, y perd sa couleur au bout de quelques instants. Cette propriété fait que l'acide sulfureux est employé dans l'industrie pour blanchir la laine, la soie, la paille, les éponges, etc., il suffit pour cela de suspendre ces matières légèrement humides dans une chambre, à l'intérieur de laquelle on fait arriver de l'acide sulfureux.

455. Préparation. — L'acide sulfureux peut s'obtenir en faisant brûler simplement du soufre dans l'oxygène ou dans l'air.

On peut aussi chauffer du soufre avec un oxyde dont la chaleur de formation est inférieure à celle de l'acide sulfureux; il se forme alors, soit de l'acide sulfureux et un sulfure, soit de l'acide sulfureux et un oxyde moins oxygéné que celui qui a été employé. Exemples :

$$2HgO + 3S = SO^2 + 2HgS + (34,6 + 2 \times 9,9 - 2 \times 15,5) \text{ calories}$$
$$2MnO^2 + S = SO^2 + 2MnO + (34,6 + 2 \times 47,4 - 2 \times 58,1) \text{ calories}^1$$

1. $Hg + O = HgO + 15,5$ calories
$Mn + O = MnO + 37,4$ calories
$Hg + S = HgS + 9,9$ calories
$Mn + O^2 = MnO^2 + 58,1$ calories environ.

Ces réactions sont, on le voit, fortement exothermiques; il suffit, pour les réaliser, de mélanger le soufre en fleur avec l'oxyde, et de chauffer le tout dans un petit ballon de verre muni d'un tube de dégagement par lequel s'échappe l'acide sulfureux.

Enfin, et c'est le procédé le plus employé, on prépare l'acide sulfureux en désoxydant l'acide sulfurique (**465**, **472**).

II. — ACIDE SULFURIQUE — SO^3.

Equivalent en poids = 40. Équivalent en volume = 2.

456. Acide sulfurique anhydre. — L'acide sulfurique anhydre est un corps blanc, cristallisé en fines aiguilles brillantes et soyeuses; il fond à 18° et se volatilise vers 35°; c'est un corps fortement exothermique :

$$S + O^3 = SO^3 \textit{ solide} + 51{,}5 \text{ calories};$$

il se forme par l'union de l'oxygène et de l'acide sulfureux, et on a en partant de ces deux éléments :

$$SO^2 + O = SO^3 \textit{ solide} + (51{,}5 - 34{,}5) \text{ calories};$$

par conséquent l'union de l'acide sulfureux et de l'oxygène dégage seulement 17 calories.

La combinaison de ces deux gaz n'a pas lieu à la température ordinaire, mais elle s'effectue facilement quand on fait passer le mélange sur de la mousse de platine légèrement chauffée; celle-ci augmente la pression des gaz en les condensant à son intérieur, et on voit au bout de quelques instants se former de belles aiguilles d'acide sulfurique anhydre.

457. Densité. — Cet acide est formé par l'union de trois volumes d'oxygène avec un de vapeur de soufre condensés en deux volumes; on a donc pour sa densité :

$$D = 0{,}0692 \times 40 = 2{,}768$$

et le litre de sa vapeur pèse :

$$1{,}293 \times 2{,}768 = 3^{gr}{,}58.$$

458. Action de la chaleur. — L'acide sulfurique se dédouble facilement en acide sulfureux et oxygène; il ne se sépare pas en oxygène et soufre, car l'acide sulfureux est très exothermique et très difficile à décomposer par la chaleur.

459. Action de l'eau. — Quand on laisse tomber de l'acide sulfurique anhydre dans l'eau, il s'y dissout en produisant le sifflement d'un fer rouge qu'on immerge dans ce liquide; cette dissolution a lieu avec un dégagement de 18,7 calories.

Non seulement l'acide sulfurique anhydre se dissout dans l'eau,

mais il se combine avec elle en donnant un composé parfaitement défini, l'*acide sulfurique monohydraté* SO^3,HO ; on a :

$$SO^3 \textit{ solide} + HO \textit{ liquide} = SO^3,HO \textit{ liquide} + 10,2 \text{ calories}$$

et à partir des éléments simples :

$$S + O^4 + H = SO^3,HO \textit{ liquide} + 96,5 \text{ calories.}$$

L'acide sulfurique monohydraté est le composé industriel souvent appelé acide *sulfurique normal.*

460. Acide monohydraté. — L'acide sulfurique monohydraté est un liquide incolore, inodore, ayant la consistance d'une huile, d'où son nom ancien d'*huile de vitriol* (les alchimistes du treizième siècle, Albert le Grand, et du quinzième siècle, Basile Valentin, le retiraient du sulfate de fer ou *vitriol* vert). Il se solidifie à 10°,5 en beaux cristaux incolores, et bout à 325 degrés ; c'est un liquide très corrosif et un violent poison.

461. Action de l'eau. — L'acide sulfurique monohydraté se dissout dans l'eau en dégageant 8,5 calories, et par conséquent en produisant une très forte élévation de température, on a :

$$SO^3,HO \textit{ liquide} + \text{Eau} = SO^3,HO \textit{ dissous} + 8,5 \text{ calories}$$

par conséquent :

$$S + O^4 + H = SO^3,HO \textit{ dissous} + 105 \text{ calories ;}$$

aussi, quand on mêle cet acide avec de l'eau, il convient de l'y verser peu à peu en agitant constamment ; si on versait l'eau dans l'acide, les premières parties s'échaufferaient au point de se réduire brusquement en vapeur, et l'opérateur risquerait d'être blessé par des projections d'eau bouillante mélangée d'acide chaud.

L'acide sulfurique dégageant beaucoup de chaleur au contact de l'eau, absorbe la vapeur d'eau avec une grande facilité, aussi sert-il à dessécher les gaz. On opère comme nous l'avons dit au sujet de l'acide phosphorique (**438**) ; on arrose des fragments de pierre ponce avec de l'acide sulfurique, et on remplit de cette *ponce sulfurique* des éprouvettes ou des tubes en U dans lesquels on fait passer les gaz qu'il s'agit de dessécher.

C'est en enlevant l'eau aux substances organiques pour se combiner avec elle, que l'acide sulfurique carbonise ces substances ; un morceau de bois trempé dans cet acide devient noir au bout de peu de temps en perdant de l'eau.

462. Action de la chaleur. — L'acide sulfurique anhydre et l'eau, en s'unissant pour faire de l'acide monohydraté, ne dégagent que 10,2 calories :

$$SO^3 + HO = SO^3,HO \textit{ liquide} + 10,2 \text{ calories.}$$

aussi l'hydrate se décomposera facilement par la chaleur en eau et acide anhydre.

Il suffit pour cela de faire passer des vapeurs d'acide sulfurique hydraté dans un tube de porcelaine chauffé au rouge; mais, nous avons dit qu'à cette température l'acide anhydre se dédouble en oxygène et acide sulfureux, nous aurons donc comme produits de la décomposition de la vapeur d'acide sulfurique monohydraté au rouge, un mélange d'oxygène, d'acide sulfureux et de vapeur d'eau. Ces deux derniers, fortement exothermiques (**441**, **239**), ne se décomposent pas dans ces conditions.

463. Action de l'hydrogène. — L'hydrogène réduit l'acide sulfurique en donnant de l'acide sulfureux et de l'eau :

$$SO^3,HO + H = 2HO + SO^2 + (2 \times 34,5 + 34,6 - 96,5) \text{ calories}$$

$q = +7,4$ calories; cette réaction exothermique commence dès 50°. Elle est très rapide quand on fait passer dans un tube chauffé au rouge de l'hydrogène et des vapeurs d'acide sulfurique.

S'il y a assez d'hydrogène, l'acide sulfureux sera décomposé à son tour; on aura :

$$SO^3,HO + 3H = 4HO + S + (4 \times 29,2 - 96,5) \text{ calories}$$

en ne tenant pas compte de la chaleur latente de vaporisation, inconnue, de l'acide sulfurique; elle diminuerait le nombre 96,5.

Enfin, si l'hydrogène est en grand excès, et la température du tube assez basse pour que l'acide sulfhydrique ne soit pas décomposé, ce corps prendra naissance :

$$SO^3,HO + 4H = 4HO + HS + (4 \times 29,2 + 2,3 - 96,5) \text{ calories.}$$

Quand l'hydrogène n'est pas en excès, l'acide sulfhydrique ne peut pas se former, car la réaction

$$SO^2 + 2H = S + 2HO + (2 \times 29,2 - 34,6) \text{ calories}$$

dégageant plus de chaleur que

$$SO^2 + 2H = 2HS + 2 \times 2,3 \text{ calories,}$$

la seconde ne pourra se produire que lorsqu'il n'y aura plus d'acide sulfureux à décomposer.

464. Action des métaux. — Métaux et acide concentré. — Nous savons que :

$$SO^2 + O + HO = SO^3,HO + (96,5 - 34,5 - 34,6) \text{ calories,}$$

toutes les fois qu'un métal en s'oxydant dégagera une quantité x de chaleur plus grande que $96,5 - 34,5 - 34,6 = 27,5$ calories, on aura la réaction directe suivante :

$$SO^3,HO + M = MO + SO^2 + HO + x + 34,5 + 34,6 - 96,5) \text{ calories}$$

car la parenthèse sera un nombre positif, et la réaction exothermique. Dans la pratique il y a une complication; l'oxyde qui se forme se combine toujours avec une partie de l'acide sulfurique pour donner un sulfate, et cette formation est toujours accompagnée d'un notable dégagement de chaleur qui vient s'ajouter à x: cela rend la décomposition directe de l'acide sulfurique par un métal, possible même dans certains cas où x est inférieur à 27,5 calories; la formation du sulfate fournissant alors assez de calories pour compenser la différence entre x et 27,5.

465. *Préparation de l'acide sulfureux.* — Cette action des métaux sur l'acide sulfurique, donne l'un des meilleurs moyens de préparer l'acide sulfureux.

On introduit dans un ballon de verre, un métal en morceaux, tel que le cuivre, l'argent, le mercure, le zinc, on adapte au ballon un bouchon

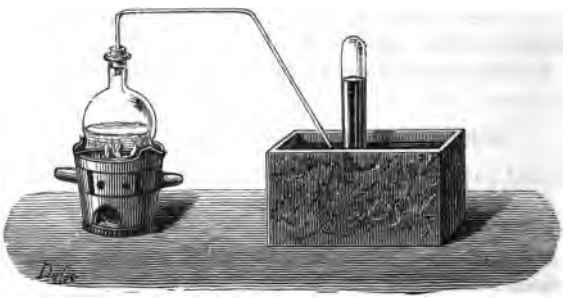


Fig. 94. — Préparation de l'acide sulfureux.

portant un tube de dégagement et un tube en S, puis on verse par ce dernier une certaine quantité d'acide sulfurique et on chauffe; de l'acide sulfureux se dégage très régulièrement (*fig.* 94) et on le recueille sur le mercure. La courbure de l'S demeure remplie d'acide sulfurique qui la ferme, et elle jouerait le rôle de soupape de sûreté si, par une cause quelconque, le tube de dégagement venait à s'obstruer.

Avec le cuivre par exemple, on a :

$$Cu + 2SO^3,HO = SO^2 + 2HO + SO^3,CuO + (34,6 + 2 \times 29,2 + 91,8 - 2 \times 96,5) \text{ calories}^1.$$

1. On a pour les chaleurs de formation des sulfates de cuivre et d'argent :

$$S + O^4 + Cu = SO^3,CuO + 91,8 \text{ calories.}$$
$$S + O^4 + Ag = SO^3,AgO + 82,9 \text{ calories.}$$

avec l'argent :

$$Ag + 2(SO^3,HO) = SO^2 + 2HO + SO^3,AgO + (34,6 + 2 \times 29,2 + 32,9 - 2 \times 96,5) \text{ calories.}$$

466. Métaux et acide étendu. — Si, au lieu de faire agir les métaux sur l'acide sulfurique monohydraté on les met en présence de cet acide fortement étendu d'eau, les choses se passeront d'une manière différente à cause de la grande quantité de chaleur que l'acide sulfurique dégage en se dissolvant dans l'eau; rappelons-nous en effet que :

$$S + O^4 + H = SO^3,HO \textit{ liquide} + 96,5 \text{ calories}$$

et que

$$S + O^4 + H = SO^3,HO \textit{ dissous} + 105 \text{ calories.}$$

l'acide monohydraté dégage donc en se dissolvant :

$$105 - 96,5 = 8,5 \text{ calories ;}$$

467. — Examinons maintenant ce que donnera le zinc, par exemple, avec l'acide monohydraté; nous avons :

$$2(SO^3,HO) + Zn = SO^2 + 2HO + SO^3,ZnO + (34,6 + 2 \times 29,2 + 117,2 - 2 \times 96,5) \text{ calories}^{1}$$

$q = +17,2$ calories, la réaction a lieu avec dégagement d'acide sulfureux.

Avec l'acide étendu, nous aurions :

$$2SO^3,HO \textit{ dissous} + Zn = SO^2 \textit{ dissous} + 2HO + SO^3,ZnO \textit{ dissous} + (38,4, + 2 \times 34,6 + 126,3 - 2 \times 10,5) \text{ calories}$$

$q = +23,9$ calories; la réaction est possible. Mais un autre genre de décomposition est possible aussi, on peut avoir de l'hydrogène et un sulfate, car :

$$2SO^3,HO \textit{ dissous} + 2Zn = 2ZnO,SO^3 \textit{ dissous} + 2H + (2 \times 126,3 - 2 \times 10,5) \text{ calories.}$$

$q = +42,6$ calories; donc si nous partons du même système *Acide sulfurique étendu + Zinc*, il se dégage 42,6 calories pour former de l'hydrogène, et 23,9 seulement pour faire de l'acide sulfureux; par suite, en vertu du principe du travail maximum, c'est la réaction qui produit de l'hydrogène qui aura lieu.

Avec l'acide concentré elle est impossible, car nous savons qu'à chaud l'hydrogène réduit immédiatement l'acide sulfurique en donnant de l'acide sulfureux (**463**).

On comprend donc très bien qu'avec le zinc, il doive se produire deux

1. $S + O^4 + Zn = ZnO,SO^3 \textit{ solide} + 117,2$ calories.
$S + O^4 + Zn = ZnO,SO^3 \textit{ dissous} + 126,3$ calories.

réactions très différentes suivant qu'on opère avec de l'acide sulfurique concentré et chaud, ou avec de l'acide étendu et froid.

468. — Le cuivre nous a donné de l'acide sulfureux, au contact de l'acide concentré et chaud; avec l'acide étendu, et en admettant qu'il se dégage de l'hydrogène, on aurait :

$$2SO^3,HO \textit{ dissous} + 2Cu = 2CuO,SO^3 \textit{ dissous} + 2H + (2\times100 - 2\times105) \text{ calories}^1$$

$q = -10$ calories; la réaction est endothermique; on voit donc bien comment le cuivre qui donne de l'acide sulfureux avec l'acide concentré et chaud, ne peut pas donner d'hydrogène avec l'acide étendu et froid.

On se rendrait compte d'une manière analogue de ce qui se passerait avec tout autre métal.

469. *Préparation de l'hydrogène.* — Les métaux qui au contact de l'acide sulfurique étendu donnent un sulfate et de l'hydrogène (zinc, fer, etc.), fournissent un moyen commode de préparer ce gaz; il suffit, dans l'un des appareils qui nous ont servi pour le produire à l'aide de l'acide chlorhydrique (**292, 293**), de remplacer cet acide par une dissolution d'acide sulfurique.

470. Action du soufre. — Le soufre décompose l'acide sulfurique monohydraté en donnant de l'acide sulfureux et de l'eau :

$$SO^3,HO + S = 2SO^2 + HO + (2\times34,6 + 29,2 - 96,5) \text{ calories}$$

$q = +1,9$ calories; il suffit pour réaliser cette opération de chauffer des fragments de soufre dans un ballon avec de l'acide sulfurique. Il se dégage de l'acide sulfureux; mais le soufre fond avant que la réaction ne commence et elle s'effectue avec soubresauts, ce qui fait qu'on ne l'emploie pas pour préparer l'acide sulfureux.

471. Action du carbone. — Si l'on chauffe des morceaux de charbon de bois avec de l'acide sulfurique on obtient un mélange d'acide sulfureux et d'acide carbonique :

$$2(SO^3,HO) + C = CO^2 + 2SO^2 + 2HO + (48,5 + 2\times34,6 + 2\times34,5 - 2\times96,5) \text{ calories.}$$

$q = -6,3$ calories; mais l'eau qui se forme se combine avec une partie de l'acide sulfurique en dégageant de la chaleur, et cela suffit pour rendre la réaction exothermique; elle ne s'accomplit d'ailleurs qu'à la température d'ébullition de l'acide sulfurique.

472. *Préparation de l'acide sulfureux dissous.* — L'action du charbon sur l'acide sulfurique fournit un moyen très commode, et le plus souvent employé, pour préparer une dissolution d'acide sulfureux. On dirige le mélange gazeux qui se produit dans un appareil de Woulf (**287**); l'acide sulfureux très soluble dans l'eau y est retenu, tandis que l'acide carbonique se dégage.

1. $S + O^4 + Cu = CuO,SO^3$ *dissous* $+ 100$ calories.

473. Action des chlorures. — Lorsqu'on mélange de l'acide sulfurique monohydraté avec un chlorure, il y a généralement dégagement d'acide chlorhydrique et formation d'un sulfate :

$$SO^3,HO + MCl = SO^3,MO + HCl + q \text{ calories},$$

la chaleur de formation du système du second membre étant supérieure à celle du système du premier.

On a par exemple, avec le chlorure de calcium :

$$SO^3,HO + CaCl = SO^3,CaO + HCl + (160,0 + 22 - 96,5 - 85,1) \text{ calories},$$

avec le chlorure de sodium :

$$SO^3HO + NaCl = SO^3,NaO + HCl + (163,2 + 22 - 96,5 - 97,3) \text{ calories}.$$

Ici $q = -8,6$ calories, la réaction est endothermique ; mais il faut remarquer que dans ces réactions il arrive très souvent qu'une partie

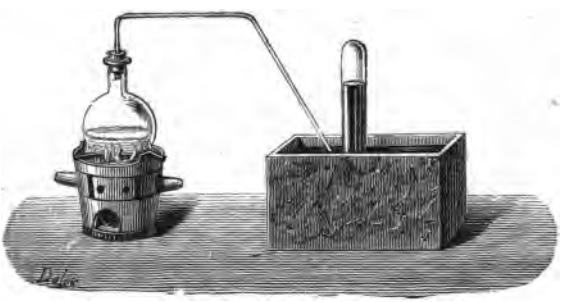


Fig. 95. — Préparation de l'acide chlorhydrique.

de l'acide sulfurique se combine avec le sulfate formé pour constituer un bisulfate, et cela avec un notable dégagement de chaleur qui s'ajoutant à la valeur de q telle que nous venons de la calculer, l'augmente et peut en changer le signe. C'est ce qui arrive avec le chlorure de sodium en particulier, il se forme du bisulfate de soude, et, en effet, quand on verse de l'acide sulfurique concentré sur du sel marin, on obtient sans difficulté un dégagement d'acide chlorhydrique ; on a en réalité :

$$2(SO^3,HO) + NaCl = 2SO^3,NaO,HO + HCl + (268,2 + 22 - 2 \times 96,5 - 97,3) \text{ cal.}$$

cette réaction est habituellement employée pour préparer l'acide chlorhydrique.

474. *Préparation de l'acide chlorhydrique.* — On introduit du sel marin dans un ballon que l'on ferme avec un bouchon muni d'un tube de dégagement, et d'un tube en S par lequel on verse de l'acide sulfurique. La réaction commence à la température ordinaire, et quand elle s'arrête, il suffit de chauffer légèrement le ballon pour que le dégagement d'acide chlorhydrique continue; on recueille ce gaz dans des éprouvettes sur le mercure (*fig.* 95), ou bien on le fait arriver dans un appareil de Woulf pour en faire une dissolution.

474 *bis*. Action des sulfures. — En réagissant sur un sulfure, l'acide sulfurique donne souvent de l'acide sulfhydrique et un sulfate

$$MS + SO^3,HO = SO^3,MO + HS + q \text{ calories.}$$

Avec le sulfure de fer, par exemple :

$$FeS + SO^3,HO \textit{ dissous} = SO^3,FeO \textit{ dissous} + HS + (117,5 + 2,3 - 11,9 - 105) \text{ calories}^1.$$

Ici $q = +2,9$ calories, la réaction est exothermique, et cela d'autant plus que l'acide sulfurique est moins étendu, car le nombre -105 correspond à l'acide très dilué; il est moindre pour de l'acide peu étendu.

Cette réaction, qui s'effectue d'elle-même à la température ordinaire, donne un moyen très commode de préparer l'acide sulfhydrique.

Préparation de l'acide sulfhydrique. — On attaque le sulfure de fer par de l'acide sulfurique étendu, en se servant des appareils que nous avons décrits (**469**) à propos de la préparation de l'hydrogène; il suffit d'y remplacer le zinc par des fragments de protosulfure de fer.

475. Usages de l'acide sulfurique. — L'acide sulfurique est celui de tous les acides dont l'emploi est le plus répandu dans les laboratoires et dans l'industrie; il sert à préparer industriellement l'acide chlorhydrique comme on vient de le dire, l'acide azotique (**555**), l'acide carbonique (**553**), l'hydrogène (**469**), de nombreux sulfates, etc.

476. — Circonstances de formation de l'acide sulfurique hydraté. — Nous avons vu qu'on peut l'obtenir en dissolvant l'acide anhydre dans l'eau (**459**), et comme cette dissolution a lieu en dégageant 18,7 calories, il en résulte que la formation de l'acide sulfurique dissous, par oxydation de l'acide sulfureux, est bien plus facile que celle de l'acide anhydre, puisqu'on a :

$$SO^2 + O = SO^3 \textit{ solide} + (51,5 - 34,6) \text{ calories}$$
$$SO^2 \textit{ dissous} + O = SO^3 \textit{ dissous} + (70.2 - 38,4) \text{ calories}$$

on voit que $70,2 - 38,4 = 31,8$, est bien plus grand que $51,5 - 34,6 = 17$ calories; aussi, tandis que l'acide sulfureux et l'oxygène secs ne réagissent pas l'un sur l'autre à la température ordinaire, une dissolution d'acide sulfureux abandonnée à l'air se transforme au bout de peu de temps en acide sulfurique dissous.

1. $Fe + O^4 + S = FeO,SO^3 \textit{ dissous} + 117,5$ calories.

L'acide sulfureux dissous se comportera au contact des oxydants comme en présence de l'oxygène ; si, par exemple, on verse quelques gouttes d'acide azotique dans une solution d'acide sulfureux, il se formera de l'acide sulfurique et de l'acide hypoazotique :

$$SO^2 \textit{ dissous} + AzO^5,HO = SO^3 \textit{ dissous} + AzO^4 + HO + (70,2 - 2,6 + 34,5 - 38,4 - 41,6) \text{ calories}$$

et comme l'acide hypoazotique se décompose au contact de l'eau, en donnant de l'acide azotique et du bioxyde d'azote (**415**), on aura en définitive :

$$3SO^2 \textit{ dissous} + AzO^5,HO = 3SO^3 \textit{ dissous} + AzO^2 + HO + (3 \times 70,2 - 21,6 + 34,5 - 3 \times 38,4 - 41,6) \text{ calories}$$

$q = +65,7$ calories ; on voit que cette réaction est fortement exothermique, aussi a-t-elle lieu à la température ordinaire.

477. Préparation. — On vient de voir un certain nombre de circonstances dans lesquelles l'acide sulfurique hydraté prend naissance par suite d'oxydation de l'acide sulfureux ; la réaction à laquelle on s'est arrêté industriellement, est celle de l'acide azotique sur l'acide sulfureux, avec formation d'acide hypoazotique et d'acide sulfurique :

$$AzO^5,HO + SO^2 = SO^3,HO + AzO^4 + (96,5 - 2,6 - 41,6 - 34,6) \text{ calories}$$

réaction fortement exothermique ($q = +17,7$ calories) et facile. Si, en effet, à la température ordinaire, on fait passer un courant d'acide sulfureux dans un verre contenant de l'acide azotique fumant, on voit se dégager d'abondantes vapeurs rouges d'acide hypoazotique, et, au bout de peu de temps, tout l'acide azotique a été décomposé et on ne trouve plus que de l'acide sulfurique dans le verre. C'est au fond ce que l'on fait dans l'industrie ; mais les composés oxygénés de l'azote étant d'un prix assez élevé, il importe de ne pas perdre tout cet acide hypoazotique.

Or, si on le met en contact avec de l'eau, on a, nous l'avons dit (**415**), de l'acide azotique et du bioxyde d'azote :

$$3AzO^4 + 2HO = 2(AzO^5,HO) + AzO^2 + (2 \times 48,6 - 21,6 + 3 \times 2,6 - 2 \times 34,5) \text{ calories.}$$

et le bioxyde d'azote, au contact de l'oxygène de l'air redevient acide hypoazotique :

$$AzO^2 + 2O = AzO^4 + (-2,6 + 21,6) \text{ calories.}$$

On peut donc, au moyen de l'eau, régénérer une partie de l'acide azotique, et avec l'oxygène de l'air transformer le bioxyde d'azote qui s'échappe en acide hypoazotique, que l'eau décomposera de nouveau en acide azotique et bioxyde d'azote, et ainsi de suite. On voit qu'avec une quantité déterminée d'acide azotique, on pourra théoriquement transformer en acide sulfurique une quantité indéfinie d'acide sulfu-

reux ; l'acide azotique tour à tour décomposé et régénéré, sert seulement d'intermédiaire pour prendre à l'air de l'oxygène qu'il cède ensuite à l'acide sulfureux.

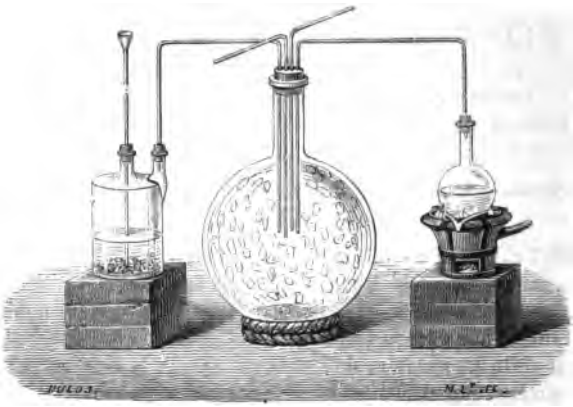
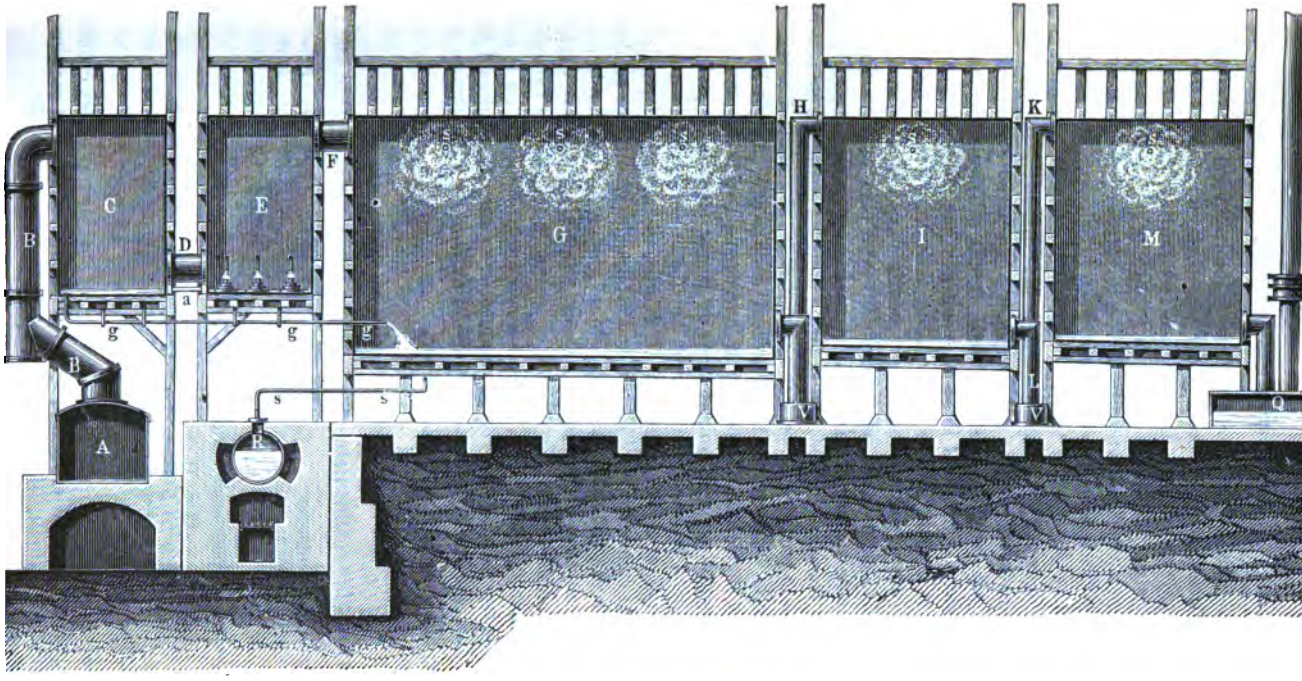


Fig. 96. — Préparation de l'acide sulfurique.

478. — Il est aisé de montrer que les choses se passent bien ains au moyen de l'appareil suivant : un grand ballon de 8 à 10 litres est fermé par un bouchon muni de 4 tubes ouverts aux deux bouts, l'un d'eux communique avec un appareil qui dégage de l'acide sulfureux (*fig.* 96), l'autre avec un flacon qui dégage du bioxyde d'azote, le 3e avec un soufflet par lequel on injecte de l'air, le 4e est destiné à donner issue à l'azote provenant de l'air. On met au fond du ballon une petite quantité d'eau chaude qui fournira de la vapeur, et l'on y fait arriver de l'acide sulfureux et du bioxyde d'azote; celui-ci se transforme au contact de l'oxygène de l'air en vapeurs rouges d'acide hypoazotique, qui disparaissent bientôt au contact de la vapeur d'eau et de l'acide sulfureux, et il se forme de l'acide sulfurique; puis tout s'arrête faute d'oxygène. Si alors on insuffle de l'air dans le ballon, les vapeurs rouges réapparaissent immédiatement, les réactions recommencent pour s'arrêter dès que l'air est dépouillé d'oxygène, et cela indéfiniment.

479. Préparation industrielle. — Dans l'industrie, ces réactions ne se font pas dans des ballons, mais dans de grandes chambres dont les parois sont entièrement revêtues de feuilles de plomb, pour qu'elles ne soient pas attaquées par l'acide sulfurique; d'où le nom qu'elles portent de *chambres de plomb* (*fig.* 97).

L'acide sulfureux provenant de la combustion du soufre à l'air, ou du grillage d'un sulfure en A (**264**) est amené par des conduits doublés de plomb BB dans une première chambre C, de laquelle il se rend


B
C
D
E
F
G
H
I
K
M
a
g
g
g
B
A
s
s
R
S
S
S

par un conduit D dans une deuxième chambre E, où il rencontre une cascade d'acide azotique coulant sur une sorte de château d'eau en terre cuite, de manière à présenter une large surface de contact à l'acide sulfureux; il se forme de l'acide sulfurique et de l'acide hypoazotique. Les gaz passent ensuite par F dans une troisième chambre G où arrivent en même temps de la vapeur d'eau injectée par une chaudière à vapeur RS et de l'air; là tous ces corps se mélangent parfaitement, réagissent de la manière la plus complète et la majeure partie de l'acide sulfurique se forme; les gaz qui échappent à la réaction passent par les tuyaux H V L K dans d'autres chambres I, M plus petites où les réactions se terminent et finalement ils se dégagent par une cheminée PO. Cette dernière est remplie de coke sur lequel coule continuellement de l'acide sulfurique destiné à dissoudre les produits oxygénés de l'azote qui pourraient s'échapper, et cette dissolution mise plus tard en contact avec de l'acide sulfureux servira à le transformer en acide sulfurique.

480. — L'acide sulfurique qui se forme dans les chambres de plomb se réunit à la partie inférieure de ces appareils, et comme il entraîne avec lui de la vapeur d'eau condensée, il ne marque que 50° à 52° à l'aréomètre de Baumé, au lieu de 66 que donne l'acide monohydraté. On le concentre en le chauffant dans de larges chaudières plates en plomb; il perd beaucoup de vapeur d'eau par cette grande surface d'évaporation, et arrive à marquer 60° Baumé, mais comme à partir de ce degré de concentration l'acide chaud attaque les chaudières en donnant de l'acide sulfureux et du sulfate de plomb, on termine la concentration en le distillant dans un alambic de platine. L'eau se dégage avec les premières portions d'acide, et quand le contenu de l'alambic arrive à marquer 66° Baumé, on le soutire avec un siphon et on le met dans des touries pour le livrer au commerce; sa densité est alors 1,84.

On fabrique annuellement en France 80 millions de kilogrammes environ, d'acide sulfurique monohydraté.

COMBINAISONS OXYGÉNÉES DU CHLORE.

481. — Les combinaisons que le chlore forme avec l'oxygène sont :

L'acide hypochloreux . . .	ClO	L'acide hypochlorique . . .	ClO^4
— chloreux	ClO^3	— chlorique	ClO^5
L'acide perchlorique	ClO^7		

Ce sont des composés endothermiques :

$$Cl + O = ClO \quad \textit{gaz} \quad - \; 7{,}6 \text{ calories}$$
$$Cl + O^5 + HO = ClO^5,HO \; \textit{dissous} \; - \; 12 \quad -$$
$$Cl + O^7 + HO = ClO^7,HO \; \textit{liquide} \; - \; 15{,}4 \quad -$$
$$= ClO^7,HO \; \textit{dissous} \; + \; 4{,}9 \quad -$$

tous se décomposent sous l'influence de la chaleur : si on les chauffe brusquement ils font explosion, et se séparent en chlore et oxygène;

si on chauffe doucement leur dissolution elle se décompose encore en chlore et oxygène, mais en même temps, il se forme un peu d'acide perchlorique, le plus stable de tous, puisque la formation de ce corps dissous, à partir de ses éléments, dégage 4,9 calories.

Ces composés se détruisant avec facilité en donnant de l'oxygène, et dégageant la chaleur, constituent des oxydants extrêmement énergiques.

COMBINAISONS OXYGÉNÉES DU SILICIUM.

La principale est l'acide silicique ou silice SiO^2.

ACIDE SILICIQUE — SiO^2.

Équivalent en poids = 30.

482. — Le silicium amorphe légèrement chauffé dans l'oxygène ou dans l'air prend feu et se change en une matière blanche, la silice.

$$Si\ \textit{amorphe} + 2O = SiO^2 + 109{,}6 \text{ calories.}$$

Le silicium cristallisé qui a perdu de la chaleur en cristallisant

$$Si\ \textit{amorphe} = Si\ \textit{cristallisé} + 4 \text{ calories}$$

brûle plus difficilement, néanmoins il se transforme peu à peu en silice, quand on le chauffe au rouge dans un courant d'oxygène.

483. Propriétés. — L'acide silicique ou silice est une substance blanche, incolore quand elle est cristallisée; on la rencontre dans la nature où elle constitue le *cristal de roche* ou *quartz;* elle affecte alors la forme de prismes hexagonaux terminés par des pyramides à 6 faces, (*fig.* 98). Le cristal de roche est un corps très dur qui raye le verre et que les minéralogistes ont pris comme septième terme de l'échelle de dureté (**15**); sa densité est 2,6. Fortement chauffé au chalumeau à gaz oxygène et hydrogène, il fond en un verre limpide dont la densité après refroidissement est 2,2.

Fig. 98.— Quartz ou cristal de roche.

L'agate, *l'améthyste*, *la cornaline*, sont du quartz coloré par de très petites quantités d'oxydes métalliques.

484. — La silice provenant de la combustion de silicium, n'est pas cristallisée; c'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau et qui fond au chalumeau en un verre dont la densité est 2,2, comme celle du verre provenant du quartz.

La silice, corps très exothermique, ne se décompose pas par la chaleur; elle est réduite à très haute température par quelques métaux, tels que le potassium, le sodium, le magnésium, l'aluminium; on a, par exemple :

$$SiO^2 + 2Na = 2NaO + Si + (2 \times 50{,}1 - 109{,}6) \text{ calories.}$$

Cette réaction est faiblement endothermique, mais à mesure qu'il se produit, l'oxyde de sodium ou soude se combine avec une partie de l'acide silicique non décomposé pour faire un silicate, et celui-ci, formé avec dégagement de chaleur, rend la réaction exothermique.

C'est par une réduction du même genre, mais plus complexe, qu'on obtient le silicium.

Au rouge blanc, la silice est très lentement décomposée par le carbone, avec formation de silicium et d'oxyde de carbone.

485. Action de l'Eau. — L'acide silicique peut se combiner avec l'eau et donner un hydrate ; c'est lui qui se forme quand on verse un acide dans une solution d'un silicate alcalin (**556**). On obtient ainsi un précipité gélatineux, *la silice gélatineuse*, qui, bien lavé et séché dans le vide, présente la composition $3SiO^2,2HO$: chauffé à 120°, il perd la moitié de son eau, et le reste se dégage au rouge.

La silice hydratée est un peu soluble dans l'eau et les acides étendus, elle se dissout très facilement dans la potasse et la soude en donnant des silicates ; elle se trouve en très petite quantité dans toutes les eaux courantes, et constitue un minéral naturel, l'*opale*.

II. — COMBINAISONS NON OXYGÉNÉES FORMÉES PAR L'UNION DE DEUX MÉTALLOÏDES QUELCONQUES.

Nous en examinerons seulement deux en raison de leur importance, le *sulfure de carbone*, et le *cyanogène*.

BISULFURE DE CARBONE — CS^2.

Équivalent en poids = 38. Équivalent en volume = 2.

486. — Le bisulfure de carbone, souvent appelé simplement sulfure de carbone, a été découvert par Lampadius, en 1796. C'est un liquide incolore très mobile, très réfringent, d'une odeur désagréable, qui rappelle celle des choux pourris ; sa densité à 0° est 1,29. Il bout à 45° et se vaporise très rapidement à l'air ; si l'on accélère son évaporation en le plaçant dans le vide, la vapeur empruntant au liquide toute la chaleur qui lui est indispensable pour se former, il en résulte un abaissement de température qui peut aller jusqu'à — 60°.

Le sulfure de carbone est un corps endothermique ; ses éléments, en s'unissant, absorbent de la chaleur :

$$C + 2S = CS^2 \textit{ gazeux} - 10{,}5 \text{ calories.}$$
$$C + 2S = CS^2 \textit{ liquide} - 7{,}5 \quad -$$

Il est à remarquer que le charbon et le soufre sont pris solides dans le premier membre de ces équations ; en partant de ces éléments, pris à l'état gazeux, il est très probable que la formation du sulfure de carbone serait exothermique.

Le soufre et le carbone ne s'unissent pas directement pour faire le sulfure de carbone, il faut l'intervention d'une énergie étrangère, la chaleur, par exemple; ainsi en faisant passer de la vapeur de soufre sur du charbon porté au rouge, il se forme du sulfure de carbone.

487. Solidification. — Le sulfure de carbone est un des corps les plus difficiles à solidifier; il ne prend l'état solide que lorsqu'on le refroidit à — 116°, avec de l'éthylène liquide (**355**).

488. Solubilité. — Le sulfure de carbone est insoluble dans l'eau; il est souvent employé comme dissolvant de corps que ce liquide ne peut dissoudre; c'est ainsi qu'il retient avec facilité le soufre, le phosphore, etc....., et ces dissolutions, lentement évaporées, déposent les corps considérés sous la forme de cristaux (**31**). Il dissout également les matières grasses, le caoutchouc, etc.....

Nous avons dit que si le phosphore ordinaire y est soluble, il n'en est pas de même du phosphore rouge (**116, 125**); cette propriété fournit un bon moyen de séparer ces deux substances l'une de l'autre, et de purifier le phosphore rouge.

489. Densité. — Le sulfure de carbone est formé par l'union de 2 volumes de vapeur de soufre avec 1 de vapeur de carbone, condensés en 2 volumes, conformément à la loi de Gay-Lussac ; on a donc pour sa densité de vapeur :

$$D = 0,0692 \times 38 = 2,63.$$

par suite, 1 litre de vapeur pèse :

$$1,293 \times 2,63 = 3^{gr},40.$$

490. Action de la chaleur. — Le sulfure de carbone, corps

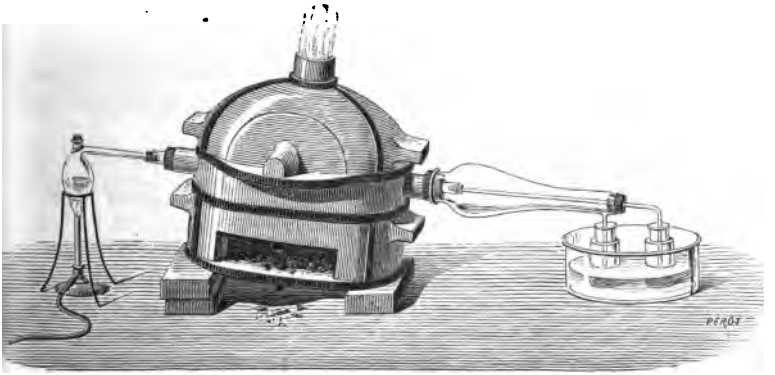


Fig. 99. — Appareil pour montrer la formation et la décomposition du sulfure de carbone à la même température.

endothermique, est facile à décomposer par la chaleur, et, en effet, cette

décomposition a lieu à la température même à laquelle le soufre et le carbone commencent à se combiner.

Pour le prouver, M. Berthelot se sert d'un appareil formé de 2 tubes de porcelaine concentriques, (*fig.* 99) l'espace annulaire qui les sépare est rempli de charbon, et on chauffe le système dans un fourneau à reverbère; on fait alors passer lentement un courant de vapeur de sulfure de carbone dans le tube central et on fait arriver de la vapeur de soufre dans l'espace annulaire; au bout de quelque temps, on voit de la vapeur de sulfure de carbone, s'échapper de cet espace tandis que la formation d'un dépôt de charbon dans le tube central indique que la vapeur de sulfure y a été partiellement décomposée. Les deux réactions inverses étant possibles à la même température, il se produit un état particulier d'équilibre entre la vapeur de sulfure de carbone, la vapeur de soufre, et le carbone, comme cela a lieu dans les phénomènes analogues, la dissociation de la vapeur d'eau, par exemple (**245**).

491. Action des métaux. — Les métaux chauffés avec de la vapeur de sulfure de carbone, la décomposent, il se forme un sulfure et du charbon, la réaction étant toujours exothermique. Ainsi, par exemple

$$2Fe + CS^2 = 2FeS + C + (2 \times 11{,}9 + 10{,}5) \text{ calories.}$$
$$2Pb + CS^2 = 2PbS + C + (2 \times 8{,}9 + 10{,}5) \text{ calories.}$$
$$2Ag + CS^2 = 2AgS + C + (2 \times 5{,}5 + 10{,}5) \text{ calories.}$$

492. — Si on laisse tomber quelques gouttes de sulfure de carbone dans un flacon où l'on prépare de l'hydrogène par l'action du zinc sur l'acide sulfurique étendu, on constate la formation d'acide sulfhydrique; il se forme en même temps un composé particulier $C^2H^2S^2$, de sorte qu'il n'y a pas de charbon mis en liberté :

$$2H + 2CS^2 = 2HS + C^2H^2S^2 + q \text{ calories.}$$

q ne peut être calculé, la chaleur de formation de $C^2H^2S^2$ étant inconnue, mais lors même que ce composé ne se formerait pas, la réaction serait encore exothermique.

493. Action de l'oxygène. — L'oxygène brûle le sulfure de carbone avec la plus grande facilité en donnant de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique :

$$CS^2 + 6O = CO^2 + 2SO^2 + (48{,}5 + 2 \times 34{,}5 + 10{,}5) \text{ calories.}$$

Cette réaction est très fortement exothermique; aussi, quand on mélange de la vapeur de sulfure de carbone avec de l'oxygène et qu'on en approche un corps enflammé, une violente détonation a lieu: les gaz formés se trouvent en effet très dilatés et, par suite, leur pression est fort augmentée, cela à cause de l'énorme élévation de température qui accompagne la réaction.

Il en résulte que le sulfure de carbone est d'un maniement dangereux; comme il est très volatil, sa vapeur se répand aisément dans l'air

et constitue avec lui un mélange détonant qui fait explosion au contact d'un corps enflammé; aussi, quand on le transvase doit-on avoir soin d'opérer loin de toute lumière et de tout corps incandescent.

Le sulfure de carbone liquide brûle lui-même an contact de l'air, quand on en approche une allumette enflammée. La combustion s'opère avec une flamme bleue très chaude en donnant de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique.

494. Action des oxydes d'azote. — La combustion a lieu également avec les corps qui peuvent céder facilement leur oxygène, tels que le protoxyde et le bioxyde d'azote. Si, par exemple, dans une éprouvette pleine de ce dernier gaz, on verse quelques gouttes de sulfure de carbone, puis, qu'après avoir fermé l'éprouvette avec une lame de verre, on agite son contenu pour vaporiser le sulfure, il suffit d'approcher une allumette de l'orifice pour voir se produire une belle flamme bleu-violacé; en même temps du soufre se dépose contre les parois de l'éprouvette :

$$CS^2 + AzO^2 = CO^2 + 2S + Az + (48,5 + 10,6 + 21,6) \text{ calories.}$$

l'oxygène n'étant pas en excès, le carbone brûle de préférence au soufre, car la formation de l'acide carbonique dégage 48,5 calories, tandis que celle de l'acide sulfureux n'en dégage que 34,5.

495. — Action des oxydes. — Si l'on fait passer de la vapeur de sulfure de carbone sur un oxyde chauffé au rouge, il se forme de l'acide carbonique et un sulfure, la réaction étant toujours exothermique. Ainsi par exemple,

$$2PbO + CS^2 = 2PbS + CO^2 + (2 \times 8.9 + 48,5 - 2 \times 25,5 + 10,5) \text{ calories.}$$

$$2CaO + CS^2 = 2CaS + CO^2 + (2 \times 46 + 48,5 - 2 \times 66 + 10,5) \text{ calories.}$$

aussi le sulfure de carbone est-il un agent énergique de sulfuration.

496. Action sur l'économie. — Le sulfure de carbone est vénéneux, ses vapeurs produisent des maux de tête et des nausées; leur inhalation, longtemps prolongée, amène un affaiblissement des forces musculaires et de l'intelligence.

497. Préparation. — Le sulfure de carbone se prépare en unissant ses éléments sous l'influence d'une énergie étrangère, la chaleur.

On se sert pour cela d'une cornue tubulée de grès qu'on remplit avec de la braise de boulanger, charbon très poreux, et dans la tubulure de laquelle on engage un tube de porcelaine qui descend jusqu'au fond de la cornue, tandis que son extrémité supérieure est fermée avec un bouchon. La cornue étant placée dans un fourneau, on adapte à son col une allonge recourbée dont le bec pénètre dans un récipient contenant de l'eau et qui lui-même est plongé dans l'eau froide (*fig.* 100). On chauffe le fourneau, et quand la cornue est rouge, ainsi que le charbon qu'elle renferme, on laisse tomber un fragment de soufre par le tube de porce-

laine puis on remet son bouchon en place; le soufre se vaporise, sa vapeur, au contact du charbon incandescent, donne du sulfure de carbone, et celui-ci vient se condenser dans l'eau du récipient au fond de laquelle il tombe, en vertu de sa densité plus grande. On continue l'opération en laissant glisser de temps en temps un morceau de soufre par le tube de porcelaine.

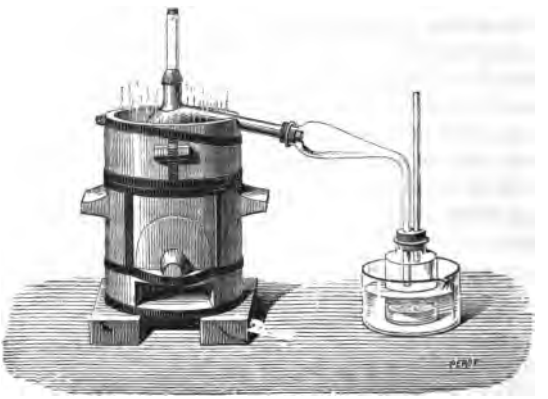


Fig. 100. — Préparation du sulfure de carbone.

La braise de boulanger n'est pas du carbone pur, elle contient un peu d'hydrogène qui, en se combinant avec le soufre, donne des gaz étrangers, et ceux-ci se dégagent par le tube du récipient.

AZOTURE DE CARBONE ou **CYANOGÈNE** — C^2Az.

Équivalent en poids = 26. Équivalent en volume = 2.

498. — Le cyanogène a été découvert, en 1814, par Gay-Lussac, dans le bleu de Prusse dont il est une partie essentielle, et d'où il tire son nom (κύανος, bleu, γεννάω j'engendre).

Le cyanogène est un gaz incolore, d'une odeur particulière très pénétrante. Il est endothermique, et formé avec une notable absorption de chaleur :

$$C^2 + Az = C^2Az\ gaz - 37{,}3 \text{ calories.}$$

Aussi on ne peut pas l'obtenir par union directe du carbone avec l'azote.

499. Liquéfaction. — Il se liquéfie à — 20°, sous la pression atmosphérique, et à zéro sous 2,7 atmosphères; on obtient ainsi un liquide mobile, incolore, dont la densité est 0,8.

Si l'on évapore du cyanogène liquide à l'air libre, son évaporation

produit un froid assez considérable, pour solidifier la partie du liquide qui ne s'est pas volatilisée; on obtient alors des cristaux blancs qui fondent à — 34°.

500. Densité. — Le cyanogène est formé par l'union de 2 volumes d'azote et de 2 volumes de vapeur de carbone condensés en 2 volumes (c'est une exception à la loi de Gay-Lussac) ; on a pour sa densité :

$$D = 0,0692 \times 26 = 1,80$$

Un litre de ce gaz pèse donc à 0° sous 760^{mm} :

$$1,293 \times 1,80 = 2^{gr},335.$$

501. Solubilité. — Le cyanogène est soluble dans l'eau qui en dissout 4 fois son volume à la température ordinaire; il est bien plus soluble dans l'alcool qui en retient 25 fois le sien.

501. Paracyanogène. — Le cyanogène est susceptible d'éprouver une condensation comme le phosphore par exemple, et de se changer en une matière solide, le *paracyanogène*. Cette transformation s'effectue suivant des lois bien déterminées qui sont précisément celles que nous avons vues présider à la transformation de la vapeur de phosphore en phosphore rouge et au changement inverse.

Si, en effet, on prend du paracyanogène solide et qu'on le chauffe à l'abri du contact de l'air, il émet, à partir d'environ 500°, une vapeur qni est du cyanogène, et qui cesse de se produire dès qu'elle exerce sur le paracyanogène une certaine pression qui ne peut être dépassée; c'est une *tension de transformation* semblable à celle que nous avons déjà observée dans la transformation du phosphore rouge en vapeur de phosphore (**127**). Cette tension varie avec la température, elle augmente en même temps qu'elle, mais elle est absolument invariable à une température donnée et constante; à 599°, par exemple, elle est de 275 millimètres.

Si donc on chauffe du paracyanogène en vase clos à 599°, il donnera naissance à du cyanogène jusqu'à ce que la pression de ce gaz soit de 275 millimètres, puis tout s'arrêtera ; mais si alors à l'aide d'une machine pneumatique, on enlève du cyanogène, l'équilibre sera rompu, une nouvelle quantité de paracyanogène se décomposera et se transformera en cyanogène jusqu'à ce que la tension de celui-ci soit redevenue égale à 275 millimètres, valeur de la tension de transformation à 599°. Si au contraire on introduit du cyanogène dans l'appareil, sous une pression supérieure à 275 millimètres ce gaz se condensera et se transformera en paracyanogène, jusqu'à ce que la pression du cyanogène restant soit peu à peu redescendue à jusqu'à 275 millimètres.

On le voit, dans ce cas encore, la transformation du cyanogène se fait suivant une loi tout à fait analogue à celle qui régit la vaporisation d'un liquide, ou la condensation de ses vapeurs ; la *tension de transfor-*

mation jouant dans le premier cas, un rôle tout à fait comparable à celui de la *tension maximum* de la vapeur dans le second.

On peut donc préparer le paracyanogène en chauffant du cyanogène en vase clos, par exemple, à 350° (température du mercure bouillant) ou à 440° (température d'ébullition du soufre); la transformation s'effectue peu à peu.

503. Action de la chaleur. — Le cyanogène étant endothermique sera facilement décomposé par la chaleur, et en effet en le faisant passer dans un tube chauffé il se dédouble lentement en azote et en carbone. Sous l'influence d'une série d'étincelles il se décompose de la même manière.

504. Explosion du cyanogène. — Le cyanogène est un de ces corps endothermiques qui ne se détruisent pas avec explosion quand on les chauffe (acétylène, protoxyde d'azote, etc.), mais qui détonent sous l'influence d'un choc violent, tel que celui que détermine l'explosion d'une capsule fulminante. En faisant éclater une très petite capsule de fulminate de mercure dans une éprouvette remplie de cyanogène, M. Berthelot a constaté qu'au moment où elle détone tout le gaz est brusquement décomposé avec une explosion violente et apparition d'une grande flamme dans l'éprouvette; il se produit de l'azote libre et du carbone très divisé.

505. Action de l'oxygène. — Le cyanogène et l'oxygène ne réagissent pas l'un sur l'autre à la température ordinaire, mais si l'on approche du mélange un corps enflammé, il y a détonation et formation d'acide carbonique et d'azote :

$$C^2Az + 4O = 2CO^2 + Az + (2 \times 48,5 + 37,3) \text{ calories};$$

il est bien évident que, même en présence d'un excès d'oxygène, il ne peut se former de composés oxygénés de l'azote, matières endothermiques qui ne prennent jamais directement naissance, et qui d'ailleurs seraient décomposées par la haute température développée au moment de la réaction.

Si au lieu de mélanger le cyanogène avec de l'oxygène on approche un corps enflammé de l'orifice d'une éprouvette remplie du premier de ces gaz, il brûle avec une flamme violet pourpre en donnant de l'acide carbonique et de l'azote.

506. — Le cyanogène présente un très grand intérêt en ce qu'il se comporte dans la plupart de ses réactions comme un corps simple; il a été le premier exemple d'un corps composé pouvant jouer le rôle d'un élément simple; aussi sa découverte a-t-elle eu sur les progrès de la chimie une très grande influence.

Le cyanogène se conduit comme le chlore avec lequel il offre de nombreuses analogies, et il donne naissance à des composés du même ordre.

507. Action de l'hydrogène. — Acide cyanhydrique. — L'hydrogène est capable de s'unir avec le cyanogène à volumes égaux pour donner un gaz acide, l'*acide cyanhydrique*, tout à fait comparable à l'acide chlorhydrique :

$$C^2Az + H = C^2AzH + 7{,}8 \text{ calories},$$

la réaction est exothermique, aussi l'union des deux corps a lieu d'une manière directe ; il suffit de chauffer le mélange d'hydrogène et de cyanogène vers 500° pour que la combinaison s'effectue, à la vérité d'une manière très lente.

508. Propriétés de l'acide cyanhydrique. — L'acide cyanhydrique est un liquide incolore, d'une odeur caractéristique d'amandes amères ; il bout à 26° et se solidifie à — 15 ; il est très soluble dans l'eau.

C'est un des plus violents poisons que l'on connaisse ; une seule goutte placée sur la langue d'un chien de forte taille suffit pour le faire tomber mort en quelques secondes. De très petites quantités de ses vapeurs mélangées à l'air occasionnent de violents maux de tête avec étourdissements ; c'est à lui que sont dues les propriétés vénéneuses des fleurs et des amandes du pêcher.

509. — L'acide cyanhydrique brûle au contact de l'oxygène en donnant de l'eau, de l'acide carbonique et de l'azote.

$$C^2AzH + 5O = 2CO^2 + HO + Az + (2 \times 48{,}5 + 29{,}2 + 29{,}5) \text{ calories}^1$$

510. — En présence des bases, il se conduit comme l'acide chlorhydrique, et donne de l'eau avec un cyanure. Exemple :

$$HgO + C^2AzH = C^2AzHg + HO + (-34 + 34{,}5 - 15{,}5 + 29{,}5) \text{ calories}^2.$$

511. Densité de l'acide cyanhydrique. — L'acide cyanhydrique est formé, comme l'acide chlorhydrique, de 2 volumes de cyanogène unis à 2 d'hydrogène en donnant, conformément à la loi de Gay-Lussac, 4 volumes d'acide cyanhydrique ; on a donc pour sa densité :

$$D = 0{,}0692 \times 15{,}5 = 0{,}93.$$

et 1 litre de sa vapeur pèse :

$$1{,}295 \times 0{,}93 = 1^{gr},20.$$

512. Action des métaux sur le cyanogène. — Le cyanogène se combine comme le chlore avec les métaux autres que l'hydrogène

1. On a pour la chaleur de formation de l'acide cyanhydrique, à partir de ses éléments :

$$C^2 + Az + H = C^2AzH \textit{ gaz} - 29{,}5 \text{ calories}.$$

On voit que l'acide cyanhydrique formé à partir des éléments simples : carbone, azote, hydrogène, est endothermique ; aussi ne peut-il pas prendre naissance par l'union directe de ces trois corps.

2. $$C^2 + Az + Hg = C^2AzHg - 34 \text{ calories}.$$

pour donner des cyanures tout à fait analogues aux chlorures. Si par exemple on chauffe doucement du potassium dans une cloche remplie de cyanogène, la combinaison s'effectue avec dégagement de chaleur et de lumière, car elle est fortement exothermique et il se forme du cyanure de potassium; on a, en effet :

$$K + C^2Az = C^2AzK + (30,3 + 37,3) \text{ calories}^1,$$

de même le fer, le zinc, etc.... chauffés vers 300° dans un courant de cyanogène se combinent avec lui en donnant les cyanures correspondants de fer, de zinc, etc....

513. Cyanures. — Les cyanures sont des sels très analogues aux chlorures avec lesquels ils sont fréquemment isomorphes, et comme eux, ils sont solubles dans l'eau.

Lorsqu'en s'unissant avec un métal, le cyanogène a dégagé un grand nombre de calories, le cyanure formé est indécomposable par la chaleur; tels sont ceux de potassium, et de sodium.

Quand la chaleur dégagée lors de la formation du cyanure est moindre, celui-ci est décomposé, mais seulement à une haute température à laquelle le cyanogène ne peut plus exister; l'on obtient alors de l'azote, du charbon, et le métal, ou quelquefois un carbure métallique.

Enfin si le cyanure est faiblement exothermique, il se dédouble à basse température en donnant du cyanogène et un métal; tels sont les cyanures de mercure et d'argent; on a en effet :

$$C^2Az + Ag = C^2Az,Ag + 3,3 \text{ calories.}$$
$$C^2Az + Hg = C^2Az,Hg + 11,7 \text{ calories.}$$

514. Préparation. — Les cyanures qui se décomposent en métal

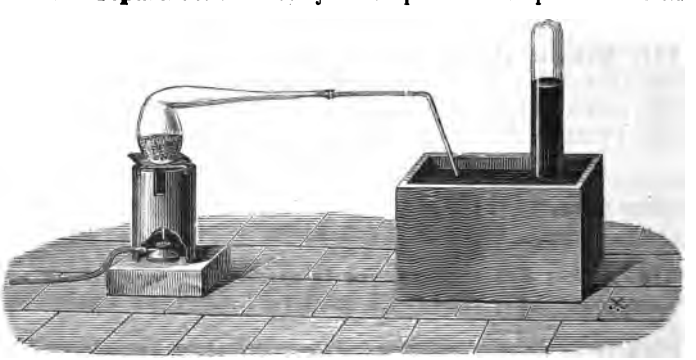


Fig. 101. — Préparation du cyanogène.

et cyanogène permettent d'obtenir ce dernier gaz avec facilité ; on se sert habituellement du cyanure du mercure :

1. On a: $C^2 + Az + \quad = C^2AzK + 30,3$ calories.

On introduit ce composé bien sec dans une petite cornue munie d'un tube de dégagement (*fig.* 101), puis on chauffe; il distille du mercure qui se condense dans le col de la cornue et il se dégage du cyanogène que l'on recueille sur la cuve à mercure.

Il reste en général dans la cornue une petite quantité de paracyanogène (**501**); elle est d'autant plus grande qu'on a chauffé moins fort pour décomposer le cyanure de mercure.

CHAPITRE V

DES COMPOSÉS TERNAIRES.

515. Composés ternaires. — On appelle *composés ternaires* ceux qui sont formés par la combinaison de trois corps simples différents. Il faut distinguer de suite un groupe très important de composés ternaires, qui contiennent un métalloïde, un métal et de l'oxygène, et que l'on obtient le plus facilement en unissant un acide et un oxyde; ces composés portent le nom de *sels*, nous avons indiqué déjà (§ **16**) leur nomenclature.

§ 22. — DES SELS.

I. — DES SELS EN GÉNÉRAL.

1. — COMPOSITION DES SELS.

516. Sels oxygénés. — Les sels oxygénés sont des composés ternaires contenant un métal, un métalloïde, et de l'oxygène; le moyen le plus simple de les préparer est de faire réagir un oxyde sur un acide; aussi, l'on définit souvent un sel, le produit de la combinaison d'un acide et d'un oxyde; ce dernier prend le nom de *base* du sel, et il en détermine l'*espèce*, tandis que l'acide en caractérise le *genre*.

517. — Sels neutres. — Prenons de l'acide sulfurique qui rougit la teinture de tournesol bleue, et versons-y peu à peu une dissolution de potasse qui a la propriété de ramener au bleu la teinture de tournesol rougie par un acide; il arrive un moment où le mélange des deux liqueurs est tel qu'il n'agit plus en aucune façon sur le tournesol, le papier rouge y reste rouge, le papier bleu y demeure bleu; on dit alors que l'acide et l'oxyde se sont exactement *neutralisés* l'un l'autre en formant un *sel neutre;* dans notre exemple, le sel formé s'appellera du *sulfate de potasse* conformément aux règles de la nomenclature (§ **16**); ce sera le *sulfate neutre de potasse* qui, si l'on évapore la liqueur, se déposera en cristaux.

Un très grand nombre d'oxydes et d'acides se comportent comme

l'acide sulfurique et la potasse, mais il n'en est pas toujours ainsi. Si, par exemple, on ajoute de l'oxyde de cuivre à de l'acide sulfurique, il arrive un moment où il cesse de se dissoudre, et la liqueur obtenue donnera de beaux cristaux bleus par évaporation, mais toujours cette liqueur fera virer au rouge le papier bleu de tournesol. La teinture de tournesol, bonne dans certains cas pour distinguer le moment où l'acide est saturé par l'oxyde, est insuffisante dans d'autres; il s'ensuit qu'on ne peut pas définir le sel neutre par l'action qu'il exerce sur cette teinture.

518. — Mais en analysant les sels *neutres à la teinture de tournesol*, Berzélius a remarqué que, dans tous ceux qui sont formés par le même acide, *la quantité d'oxygène que renferme l'acide est dans un rapport constant avec la quantité d'oxygène que la base contient.* Ainsi, par exemple, dans le sulfate de potasse SO^3,KO, il y a trois fois plus d'oxygène dans l'acide SO^3 que dans la base KO, et il en est de même dans tous les sulfates neutres à la teinture de tournesol; le sulfate neutre de soude SO^3,NaO, le sulfate neutre de chaux SO^3,CaO, le sulfate neutre de magnésie SO^3,MgO, etc., contiennent tous dans leur acide trois fois plus d'oxygène que dans leur base.

Berzélius, s'appuyant sur ce fait, appelle *sulfates neutres* tous ceux pour lesquels le poids d'acide sulfurique qui entre dans leur composition renferme trois fois plus d'oxygène que la quantité de base unie à cet acide, quelle que soit d'ailleurs leur action sur la teinture de tournesol.

Ce qui vient d'être dit pour l'acide sulfurique est applicable à tous les autres acides et, d'une manière générale, nous définirons avec Berzélius les sels neutres de la façon suivante :

On convient d'appeler *sels neutres d'un même genre* des sels de composition déterminée dans lesquels il existe un rapport constant et simple entre le poids de l'oxygène de l'acide et le poids de l'oxygène de la base. Ce rapport varie avec les différents acides, il est celui :

De 3 à 1	dans les	sulfates	neutres.	De 3 à 1	dans les	azotites	neutres.
5 à 1	—	azotates	—	2 à 1	—	carbonates	—
5 à 1	—	chlorates	—	2 à 1	—	silicates	—
5 à 1	—	phosphates	—	7 à 1	—	perchlorates	—
2 à 1	—	sulfites	—	etc...			

519. — Le *genre* d'un sel est, comme on l'a dit plus haut, défini par son acide; tous les sels de même genre sont formés par le même acide uni à divers oxydes; tels sont, par exemple, tous les sulfates.

520. Sels acides. Sels basiques. — On appellera *sels acides* tous ceux dans lesquels le rapport entre le poids de l'oxygène de l'acide et le poids de l'oxygène de la base est supérieur à celui qui caractérise les sels neutres de même *genre*; et *sels basiques* ceux dans lesquels le rapport est inférieur à celui-là.

521. Sels non oxygénés. — Ces définitions ont été établies pour des sels formés par l'union d'un acide oxygéné avec une base contenant un métal et de l'oxygène; il est cependant des composés ternaires très analogues aux sels, mais dans lesquels l'oxygène est remplacé par un autre élément. Ainsi, par exemple, l'acide stannique en se combinant à la potasse donne le stannate de potasse SnO^2,KO; d'autre part, le bisulfure d'étain en s'unissant au sulfure de potassium donne une matière dont la composition SnS^2,KS est analogue, ainsi que ses propriétés, mais dans laquelle l'oxygène est remplacé par le soufre.

On donne encore le nom de sels aux combinaisons de cette nature, mais pour éviter toute confusion, on appelle *oxysels* ceux qui renferment de l'oxygène, *sulfosels* ceux qui renferment du soufre, etc.

522. Sels binaires. — Enfin, un sel étant regardé comme le produit de la combinaison d'un acide et d'un oxyde, on est conduit à appliquer ce nom à certains composés binaires : les *chlorures*, qu'on peut regarder comme provenant de la combinaison de l'acide chlorhydrique et d'un oxyde, mais avec élimination d'eau; les *sulfures*, qu'on peut envisager comme engendrés par l'union de l'acide sulfhydrique et d'un oxyde, encore avec élimination d'eau, etc. Il n'y a aucun inconvénient à leur conserver cette dénomination consacrée par l'usage, mais malgré les nombreuses ressemblances que les dissolutions de ces corps présentent avec les solutions des sels proprement dits, ce ne sont pas des sels au sens que Lavoisier attribuait à ce mot; ils ne rentrent pas dans la définition que nous en avons donnée.

2. — PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES SELS.

523. — Les sels sont solides à la température ordinaire, et plus lourds que l'eau; on peut les faire cristalliser quand on les place dans des conditions convenables et en appliquant l'une des méthodes que nous avons exposées (**28** à **31**). Tous les sels solubles ont une saveur qui dépend de la nature de leur base, et qui peut être :

Salée.	Sels de soude, par exemple.
Amère	— de magnésie.
Astringente.	— de fer.
Métallique.	— d'argent, de mercure.
Sucrée, puis styptique. . .	— de plomb.

524. Couleur. — Lorsque les sels sont produits par un acide incolore, ce qui est le cas le plus fréquent, ils ont une couleur qui ne varie qu'avec la nature de la base, et qui peut servir à caractériser le métal qui entre dans la constitution du sel, ainsi :

Les sels de potasse sont blancs,	Les sels de cuivre sont bleus ou verts,
— de cobalt sont roses ou bleu-violet,	— d'or, sont jaunes,
— de nickel, sont verts ou jaune-vert.	—. de manganèse, sont roses.

Les acides colorés donnent des sels colorés avec tous les oxydes, et quand ceux-ci sont incolores, les sels possèdent la couleur de l'acide; ainsi :

Les chromates sont jaunes. | Les permanganates sont violets.

525. Action de la chaleur. — L'action de la chaleur sur les sels est variable et ne peut guère être indiquée qu'à propos de chaque genre en particulier ; toutefois on peut distinguer quatre cas principaux.

1° Le sel est le produit de l'union d'un acide stable (c'est-à-dire formé avec grand dégagement de chaleur) avec une base stable, et de plus, ces deux corps en s'unissant ont dégagé une grande quantité de chaleur. Dans ce cas, le sel est indécomposable par la chaleur aux températures que nous savons produire. Si par exemple on verse de l'acide sulfurique sur de la baryte, la combinaison a lieu avec incandescence, et le sulfate de baryte qui en résulte est indécomposable par la chaleur.

2° Le sel provient d'un acide instable (formé avec faible dégagement de chaleur) combiné à une base stable. Dans ce cas, en général, la chaleur le décompose, et l'on obtient d'une part la base inaltérée, de l'autre les produits de décomposition de l'acide. Tel est le cas de l'azotate de potasse qui se sépare en azote, oxygène et potasse.

3° Le sel est formé par un acide stable et une base instable. Dans sa décomposition sous l'action de la chaleur l'acide est mis en liberté tandis que la base se dédouble en oxygène et en métal; tel est le cas du carbonate d'argent qui donne de l'acide carbonique, de l'oxygène, et de l'argent métallique.

4° Le sel a été obtenu en combinant une base et un acide, tous deux instables, c'est-à-dire faiblement exothermiques ; dans ce cas, on n'obtient que les produits de décomposition de l'acide et de la base; si, par exemple, on chauffe de l'azotate de mercure, on constate la formation de composés oxydés de l'azote, d'oxygène et de mercure.

On conçoit facilement qu'entre ces quatre cas bien tranchés viennent s'en intercaler d'autres intermédiaires. En définitive, l'action de la chaleur dépendra à la fois de la chaleur de formation de l'acide, de celle de la base, et de la chaleur dégagée au moment de la combinaison de l'acide et de la base.

526. — Dans ce qui précède nous avons regardé le sel comme formé d'un acide et d'une base; or, nous l'avons dit déjà (**201**), c'est là simplement une manière de nous rappeler la principale circonstance de formation de ces corps; cela ne signifie pas que, dans le sel, l'acide et la base existent encore. Quand par exemple la chaux et l'acide sulfurique se combinent, nous écrivons ordinairement :

$$SO^3 + CaO = SO^3,CaO + (160 - 51,5 - 66) \text{ calories,}$$

Nous pourrions aussi bien écrire :

$$S + O^4 + Ca = SO^3CaO + 160 \text{ calories}$$

ou :

$$CaS + O^4 = SO^3,CaO + (160 - 46,0) \text{ calories.}$$

Ces formules n'expriment rien autre que des dédoublements possibles, elles indiquent que partant de telle ou telle forme de la matière, on peut, en suivant un procédé convenablement choisi, en tirer une ou plusieurs autres formes de cette matière. Le sulfate de chaux peut en somme éprouver, sous l'influence de la chaleur, une des décompositions représentées par l'une des trois formules ci-dessus, et il éprouvera, en vertu du théorème du travail maximum, celle qui développera le plus de chaleur, ou qui en absorbera le moins. Or la réaction :

$$SO^3,CaO = S + O^4 + Ca + (-160) \text{ calories}$$

exige qu'on fournisse au sulfate de chaux 160 calories; pour avoir :

$$SO^3,CaO = CaS + O^4 + (46 - 160) \text{ calories}$$

il faudrait en donner 114, et la réaction

$$SO^3,CaO = SO^3 + CaO + (51,5 + 66 - 160) \text{ calories}$$

peut avoir lieu si l'on ajoute au sulfate de chaux 42,5 calories seulement; c'est donc elle qui aura lieu en vertu du théorème du travail maximum; toutefois, la température à laquelle on peut la réaliser est assez élevée pour décomposer l'acide sulfurique en acide sulfureux et oxygène, de sorte qu'on a en réalité :

$$SO^3,CaO = SO^2 + O + CaO + (34,6 + 66 - 160) \text{ calories}$$

Cette réaction n'exige que 59,5 calories; elle est encore moins endothermique que les deux premières, et par conséquent, c'est à elle que donnera lieu la décomposition du sulfate de chaux sous l'influence de la chaleur.

527. — En examinant de même pour chaque sel tous les cas possibles de décomposition, on pourra le plus souvent déterminer *à priori* quel sera celui qui aura lieu.

Considérons par exemple le chlorate de soude ClO^5,NaO; on peut concevoir sa décomposition de différentes manières :

$$ClO^5,NaO = Cl + O^6 + Na + (-85,4) \text{ calories}^{1}.$$
$$ClO^5,NaO = NaO + Cl + O^5 + (50,1 - 85,4) \text{ calories}$$
$$ClO^5,NaO = NaCl + O^6 + (97,3 - 85,4) \text{ calories}$$

Il n'y a d'ailleurs pas à envisager le cas où la décomposition donnerait de l'acide chlorique, car ce composé, très endothermique, se détruit à la

1. $Cl + O^6 + Na = ClO^5,NaO + 85,4$ calories.
$Cl + Na = NaCl + 97,3$ calories.
$Na + O = NaO + 50,1$ calories.

température ordinaire. Or des trois formes de décomposition ci-dessus, la première exige qu'on fournisse au chlorate de soude 85,4 calories, la seconde 35,3 seulement, et la troisième est exothermique, elle en dégage 11,9 ; c'est donc elle qui aura lieu en vertu du théorème du travail maximum.

D'une manière générale, les chlorates soumis à l'action de la chaleur donneront de l'oxygène et des chlorures, et c'est là le meilleur procédé que nous puissions employer aujourd'hui, pour préparer de l'oxygène.

528. *Préparation de l'oxygène.* — On s'adresse en général au chlorate de potasse que l'on trouve aisément dans le commerce. Le sel est introduit dans une petite cornue de verre qu'on remplit à peu près au tiers, on adapte à son col un tube abducteur qui se rend sous une éprouvette placée sur l'eau, et on chauffe doucement la cornue ; le sel fond, puis il se décompose peu à peu en dégageant de l'oxygène qu'on recueille dans des éprouvettes (fig. 102). Il faut chauffer

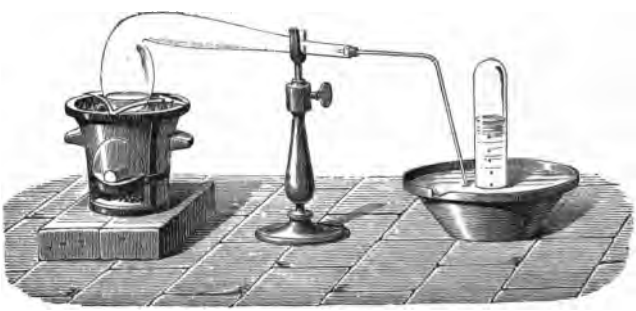


Fig. 102. — Préparation de l'oxygène en décomposant le chlorate de potasse par la chaleur.

avec précaution, car si la température s'élevait trop vite la décomposition serait tellement rapide que le gaz, ne trouvant pas une issue suffisante par le tube abducteur, pourrait faire éclater la cornue en projetant sur l'opérateur la matière fondue qu'elle renferme.

Quand on veut préparer de grandes quantités d'oxygène, au lieu d'une cornue de verre on en prend une de fer, et on mélange au chlorate de potasse du sable bien sec qui en régularise la décomposition ; il reste après l'opération du chlorure de potassium dans la cornue.

529. Action de la lumière. — La lumière décompose quelques sels, en particulier ceux d'argent ; c'est sur cette propriété qu'est basée la photographie.

530. Action de l'électricité. — Le courant électrique décompose les sels en fusion ou en dissolution. On étudie en physique (actions

chimiques des courants) les lois de ces décompositions et les faits particuliers qui s'y rapportent.

531. Action des métaux. — Lorsqu'on plonge une lame métallique dans une dissolution saline, il peut arriver qu'elle précipite le métal du sel, et qu'à la place de celui-ci on en obtienne un autre de même genre, mais dont la base est formée par le métal employé sous la forme de lame. Cette réaction aura lieu toutes les fois que la substitution du métal considéré à celui du sel primitif dégagera de la chaleur. Si, par exemple on plonge une lame de plomb dans de l'azotate d'argent, tout l'argent se dépose, et il ne reste bientôt que de l'azotate de plomb; on a en effet :

$$AzO^5,AgO \textit{ dissous} + Pb = AzO^5,PbO \textit{ dissous} + Ag + (27 - 1,3) \text{ calories}^1.$$

Au contraire, si dans une dissolution de sulfate de magnésie on introduit la même lame de plomb, rien ne se produira, car la formation de sulfate de plomb et de magnésium libre donnerait :

$$SO^3,MgO \textit{ dissous} + Pb = SO^3,PbO + Mg + (107,0 - 160,8) \text{ calories}^2.$$

ici $q = -53,8$ calories, est fortement négatif, et cette réaction endothermique ne se produira pas.

532. — Lors de la précipitation d'un métal par un autre, on peut observer deux faits intéressants :

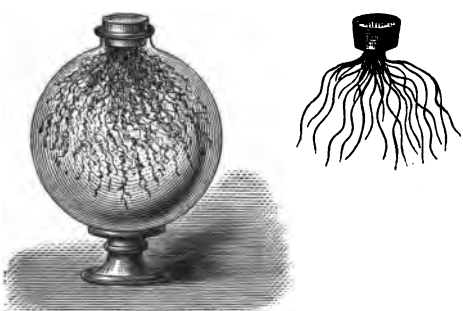


Fig. 103. — Arbre de Saturne.

1° Le métal précipité se rassemble en une couche continue à la surface du métal précipitant; c'est ce qui a lieu quand on plonge une lame de fer dans du sulfate de cuivre. La réaction s'arrête alors au bout de

1. $Az + O^6 + Ag = AzO^5,AgO$ *dissous* $+ 1,3$ calories.
   $Az + O^6 + Pb = AzO^5,PbO$ *dissous* $+ 27$ calories.
2. $S + O^4 + Mg = SO^3,MgO$ *dissous* $+ 160,8$ calories.
   $S + O^4 + Pb = SO^3,PbO + 107$ calories.

peu de temps, parce qu'il n'y a plus contact entre le sel dissous et le métal plongé.

2° Le métal du sel cristallise en se précipitant et ses cristaux, se groupant les uns aux autres, forment des arborescences souvent très jolies. Si, par exemple, on met au fond d'un verre à réactions quelques gouttes de mercure, et au-dessus une solution moyennement concentrée de nitrate d'argent, l'argent précipité forme avec l'excès de mercure un amalgame cristallisé en longues et belles aiguilles brillantes qui s'élèvent dans le liquide ; c'est là l'*arbre de Diane* des anciens chimistes.

Si, dans une solution très étendue d'acétate de plomb, on plonge un morceau de zinc auquel sont attachés des fils de laiton figurant les branches d'un arbre dont le zinc serait le tronc, ces fils se recouvrent bientôt de lamelles cristallines brillantes de plomb (fig. 103) qui forment comme les feuilles de cet arbre; cette cristallisation de plomb constitue l'*arbre de Saturne*.

533. — L'action des métaux sur les sels a été découverte par Richter en 1792. Il est à remarquer que si l'on prend un poids déterminé d'un certain sel, et qu'on le décompose par divers métaux, les sels nouveaux qui résultent de ces substitutions contiennent des quantités d'acide et d'oxygène constantes, et identiques à celles que renfermait le sel primitif ; seule la quantité de métal change, et *les poids du métal qui s'est précipité et de celui qui s'est dissous pour le remplacer, sont entre eux dans le même rapport que les équivalents de ces deux métaux*.

3. — ACTION DE L'EAU SUR LES SELS.

L'eau agit sur les sels de trois manières différentes : 1° elle les dissout; 2° elle se combine avec eux ; 3° elle les décompose.

534. 1° Solubilité. — Presque tous les sels sont solubles dans l'eau, les uns en très forte proportion, comme le sulfate de zinc (100 parties d'eau en dissolvent 140 à 15°), les autres en quantité très petite, comme le carbonate de chaux (30 000 parties d'eau en dissolvent une à 15°); quelques-uns, comme le sulfate de baryte, peuvent être regardés comme rigoureusement insolubles.

La solubilité d'un sel dans l'eau varie quand la température change, elle augmente en général avec elle; tel est le cas de l'azotate de potasse qui, peu soluble à froid, l'est en quantité énorme à 100° ; quelquefois cependant elle diminue, c'est le cas du sulfate de chaux, moins soluble à chaud qu'à froid; enfin il peut arriver que la solubilité d'un sel augmente d'abord quand la température s'élève pour diminuer ensuite quand on continue de chauffer le liquide, c'est-à-dire qu'elle présente un maximum ; le fait se présente avec le sulfate de soude dont la plus grande solubilité correspond à 33° ; à cette température 100 grammes d'eau

retiennent 322 parties de ce sel, il n'y en a plus que 215 de dissoutes à 30°, et 291 à 40°.

535. — Pour déterminer le degré de solubilité d'un sel, on en met un excès dans de l'eau à une température donnée, et on agite de temps en temps; quand la liqueur est saturée, on en prend un certain poids P qu'on évapore à sec, et on pèse la quantité p de sel solide qui reste ; $P - p$ représente l'eau qui dissolvait ce sel, et $\frac{P}{P-p}$ donne le rapport du poids du sel au poids de l'eau employée à le dissoudre.

Nous avons dit déjà (**26**) qu'on représente graphiquement d'une façon très simple les variations de la solubilité d'un sel aux diverses températures; on se sert pour cela d'un papier quadrillé, en convenant que les distances égales qui séparent les points de division, pris sur une droite horizontale, représentent chacune un degré du thermomètre; sur les droites verticales qui passent par ces points de division on prend des longueurs proportionnelles au poids de sel qu'un *même poids* d'eau dissout à ces diverses températures, et on joint les extrémités des verticales ainsi obtenues par un trait continu qui constitue la *courbe de solubilité* du sel considéré (*fig.* 104).

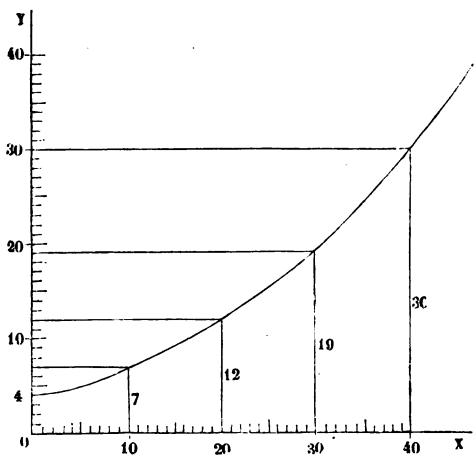


Fig. 104. — Courbe de solubilité d'un sel.

536. — Quand un sel se dissout dans l'eau, il passe de l'état solide à l'état liquide, et cette dissolution se fait avec variation de chaleur ; tantôt il y a abaissement, tantôt on observe une élévation de la température. M. Berthelot a montré que, grâce à la manière dont varie la

chaleur spécifique des dissolutions salines avec la quantité d'eau qu'elles renferment et avec la température à laquelle on opère, un même sel peut se dissoudre tantôt en absorbant, tantôt en dégageant de la chaleur (**248, 249**). Quoi qu'il en soit le nombre de calories absorbées ou dégagées dans la dissolution d'un sel, intervient dans les réactions auxquelles il peut donner lieu, tantôt en rendant ces réactions exothermiques et par suite plus faciles, tantôt en jouant, au contraire, le rôle opposé.

537. 2° Combinaison de l'eau avec les sels. — **Eau d'interposition.** — Lorsqu'un sel cristallise dans l'eau, il retient toujours un peu de ce liquide; la quantité d'eau ainsi conservée est parfois très petite, elle est alors retenue mécaniquement, et simplement emprisonnée entre les intervalles que laissent entre eux différents cristaux, ou entre les couches diverses dont l'ensemble constitue les cristaux; tel est le cas de l'azotate de plomb. La présence de cette *eau d'interposition* est facile à constater, car il suffit de pulvériser le sel et de le comprimer entre des feuilles de papier buvard que l'eau interposée mouille.

Cette eau retient toutes les impuretés que pouvait contenir l'eau-mère au sein de laquelle les cristaux se sont déposés, mais si, après avoir redissous ceux-ci dans l'eau distillée, on évapore la solution ainsi obtenue, les cristaux qui se déposeront retiendront sous forme d'eau interposée une liqueur beaucoup moins impure, et en continuant à faire des dissolutions et des cristallisations successives dans l'eau pure, les matières étrangères que le sel contenait d'abord finiront par rester en totalité dans les eaux mères. On comprend ainsi comment des cristallisations répétées fournissent un moyen certain de purifier les sels.

538. Eau de combinaison. — Sels hydratés. — Mais beaucoup de sels en cristallisant dans l'eau retiennent une quantité considérable de ce liquide à l'état de combinaison véritable. On obtient alors des *sels hydratés*, combinaisons bien définies qui, dans les mêmes circonstances, se reproduisent toujours avec la même composition et les mêmes propriétés. La température joue un grand rôle dans ce phénomène et le nombre d'équivalents d'eau qui se combinent avec un équivalent d'un sel pour former des hydrates différents est, en général, d'autant plus considérable que la température à laquelle la cristallisation s'est faite est moins élevée.

Ainsi, par exemple, au-dessous de 6° le sulfate de manganèse cristallise avec 7 équivalents d'eau, en donnant le composé $SO^3MnO,7HO$; Au-dessus de 20° il n'en retient que 4 et donne l'hydrate $SO^3MnO,4HO$. De même le sulfate de magnésie donne deux hydrates, l'un $SO^3,MgO,12HO$, se forme vers zéro, l'autre $SO^3,MgO,7HO$ prend naissance à la température ordinaire.

539. — La combinaison d'un sel avec l'eau est le plus souvent exother-

mique et parfois même le dégagement de chaleur qui l'accompagne est considérable; si par exemple on laisse tomber du sulfate de magnésie ou du sulfate de zinc anhydres dans une petite quantité d'eau, la température de ce liquide s'élève notablement à cause de la combinaison de l'eau et du sel; on a en effet :

$$SO^3,ZnO + HO = SO^3,ZnO,HO + 4,7 \text{ calories.}$$
$$SO^3,MgO + HO = SO^3,MgO,HO + 3,6 \text{ calories.}$$

540. — Les sels hydratés n'ont pas en général la même couleur que les sels anhydres; ainsi, les sels de cobalt anhydres sont bleus; hydratés ils sont roses; les sels anhydres de protoxyde de fer sont blancs, hydratés ils sont verts; certains sels de cuivre sont blancs quand ils sont anhydres (azotate, sulfate), et d'un beau bleu quand ils sont hydratés, etc.

541. Action de la chaleur sur les sels hydratés. — Lorsqu'on chauffe un sel hydraté, s'il renferme beaucoup d'eau de cristallisation, il commence par fondre à une température peu élevée ; tel est le cas du carbonate de soude $CO^2,NaO,10HO$ qui, chauffé seulement à 34° se liquéfie; on dit alors qu'il éprouve la *fusion aqueuse*, ou qu'il fond dans son eau de cristallisation. S'il n'en contient que peu au contraire, comme par exemple le carbonate de soude monohydraté CO^2,NaO,HO, la fusion aqueuse n'a pas lieu; elle se fait du reste d'autant mieux que le sel anhydre considéré est lui-même plus soluble dans l'eau.

542. Dissociation des sels hydratés. — Que la fusion aqueuse se soit produite ou non, si on continue de chauffer, l'hydrate se détruit en dégageant de la vapeur d'eau, et sa décomposition est soumise aux lois de la dissociation (**214, 215**).

Quand on chauffe en effet un sel hydraté à une température donnée et en vase clos, de la vapeur d'eau se dégage jusqu'à ce que sa tension ait acquis une valeur déterminée, invariable, puis le phénomène s'arrête; si on enlève alors une partie de la vapeur formée de manière à diminuer sa pression, une nouvelle quantité de sel se décompose jusqu'à ce que la tension de la vapeur, dans l'enceinte où la décomposition a lieu, soit redevenue égale à la tension de dissociation qui correspond à la température de l'expérience; lorsque au contraire on introduit de la vapeur dans l'appareil de telle manière que la tension de cette vapeur y devienne supérieure à la tension de dissociation, le sel anhydre reforme de l'hydrate en absorbant de l'eau, jusqu'à ce que la pression de la vapeur dans l'enceinte soit redevenue égale à la tension de dissociation du sel à la température considérée.

Cette tension de dissociation d'un sel hydraté établit donc l'équilibre entre deux réactions inverses, la décomposition de l'hydrate et sa formation. Elle est absolument invariable quand la température demeure

constante, mais elle varie avec elle, augmentant quand elle s'élève, et diminuant quand elle s'abaisse.

On le voit, l'analogie que nous avons déjà constatée (**211** à **216**) entre la décomposition et la formation des composés directs ou exothermiques d'une part, la condensation et la formation des vapeurs de l'autre, se poursuit dans tous les cas.

543. Sels efflorescents. — Sels déliquescents. — Ce fait découvert par M. Debray, lui a donné l'explication des *phénomènes* d'*efflorescence* ou de *déliquescence* que présentent certains sels hydratés. Les uns, comme le sulfate de soude, le carbonate de soude, etc., perdent de l'eau quand on les abandonne à l'air et tombent en poussière, on dit qu'ils *s'effleurissent;* les autres comme le carbonate de potasse absorbent l'humidité qui se trouve dans l'atmosphère, augmentent de poids et parfois se liquéfient, on dit qu'ils sont *déliquescents.*

La considération des tensions de dissociation donne l'explication simple et complète de ces phénomènes. Certains sels hydratés se décomposent en effet à la température ordinaire en présentant une tension de dissociation déterminée; si on abandonne un de ces corps dans l'air, et que sa tension de dissociation soit supérieure à la pression que la vapeur d'eau possède dans l'atmosphère, comme la vapeur qu'il émet se dissipe dans l'air à mesure qu'elle se forme, jamais sa pression n'atteindra la tension de dissociation, l'équilibre ne pourra pas avoir lieu, et l'hydrate perdra constamment de la vapeur d'eau en donnant du sel anhydre, qui le recouvrira d'une poussière fine formée de petits cristaux; toute l'eau de l'hydrate pourra s'échapper ainsi, et c'est ce qui caractérise les sels efflorescents.

Si au contraire la tension de dissociation d'un sel hydraté est inférieure à la tension de la vapeur d'eau qui se trouve dans l'atmosphère où le sel anhydre correspondant est abandonné, celui-ci absorbera de la vapeur de manière à faire diminuer sa pression dans l'air et à la ramener à devenir égale à la tension de dissociation qui, à la température de l'expérience, convient au sel considéré; mais comme l'étendue de l'atmosphère est illimitée, la vapeur d'eau se renouvelle constamment à mesure que le sel anhydre en absorbe, sa tension est toujours supérieure à la tension de dissociation que présente l'hydrate à la température considérée, les conditions d'équilibre entre les deux réactions inverses, formation et décomposition du sel hydraté, ne sont jamais réalisées; aussi tant qu'il reste du sel anhydre il absorbe de la vapeur, et finalement il se transforme totalement en sel hydraté.

En résumé donc, un sel hydraté est *efflorescent* à une température donnée, quand la tension de la vapeur d'eau qu'il émet par voie de dissociation à cette température est supérieure à la tension de la vapeur d'eau qui se trouve dans l'atmosphère; un sel anhydre est *déliquescent*, au contraire, quand il est capable de former un sel

hydraté dont la tension de dissociation est inférieure à la tension que possède la vapeur d'eau atmosphérique, dans les conditions de l'expérience.

544. 3° Action décomposante de l'eau sur les sels. — Nous savons que lorsqu'on chauffe graduellement un sel il peut fondre, se volatiliser, puis éprouver une décomposition, partielle ou totale; on arrive indirectement à des résultats du même ordre par l'emploi de l'eau, quand elle est capable de le dissoudre. En effet, le sel commence d'abord par absorber en se dissolvant sa chaleur latente de fusion, puis, si quand la dissolution est faite dans une certaine proportion d'eau, on ajoute des quantités croissantes de ce liquide, comme la liqueur, à mesure qu'elle devient plus étendue, reste néanmoins homogène, le corps dissous y occupe des volumes de plus en plus considérables, et par conséquent ses particules sont de plus en plus écartées les unes des autres. Il a fallu qu'il reçoive par voie indirecte la somme de chaleur indispensable pour effectuer le travail intérieur qui correspond à cet écartement des particules, et l'on conçoit que cette quantité de chaleur absorbée puisse être assez considérable pour que le sel se décompose.

Si, par exemple on laisse tomber dans l'eau du sulfate de protoxyde de mercure HgO,SO^3, il se sépare en acide sulfurique qui se dissout et en sulfate basique $3HgO,SO^3$ qui se dépose. De même le nitrate de bismuth $BiO^3,3AzO^5$ est dédoublé par l'eau en acide azotique et en un nitrate basique BiO^3,AzO^5, etc.; beaucoup d'autres sels se décomposent d'une manière analogue, et nous allons constater que cette décomposition des sels par l'eau se fait suivant des lois bien déterminées.

545. Dissociation des sels par l'eau. — Considérons par exemple le sulfate de mercure, qui est blanc, et mettons en une petite quantité dans de l'eau pure à la température de 12° par exemple; immédiatement il se colore, on voit se former du sulfate basique $SO^3,3HgO$ qui est jaune et de l'acide sulfurique qui se dissout. Ajoute-t-on peu à peu du sulfate neutre, les choses continuent d'abord à se passer ainsi, mais au bout d'un certain temps, le sel ajouté ne jaunit plus, c'est-à-dire qu'il cesse de se décomposer, et l'on constate en répétant l'expérience dans des conditions très diverses, mais la température ne changeant pas et restant égale à 12°, que la décomposition n'a plus lieu lorsque l'eau contient par litre 67 grammes d'acide sulfurique libre. Il y a alors équilibre entre l'acide sulfurique dissous et le sulfate basique de mercure qui se trouve au sein de l'eau en sa présence; équilibre entre deux actions inverses, le dédoublement du sulfate neutre en acide sulfurique et sulfate basique, d'une part, la combinaison du sulfate basique avec de l'acide sulfurique pour faire du sulfate neutre, d'autre part; cet équilibre persiste indéfiniment si les circonstances extérieures ne se modifient pas.

Mais ajoutons maintenant de l'eau à la liqueur, c'est, comme si on

lui enlevait de l'acide sulfurique, l'équilibre est rompu et la décomposition du sulfate neutre recommence jusqu'à ce que la liqueur nouvelle contienne par litre 67 grammes d'acide sulfurique libre, puis alors elle s'arrête et le sel qu'on ajoute se dissout simplement. Si, au lieu d'eau, nous ajoutons au contraire de l'acide sulfurique à la liqueur en équilibre, cet équilibre est rompu encore; le sulfate basique se combine à de l'acide sulfurique libre jusqu'à ce que la quantité de cet acide qui se trouve dans un litre de liquide soit redevenue de 67 grammes, puis l'équilibre est de nouveau rétabli.

On voit donc que le sulfate neutre de mercure est décomposé par l'eau à 12° en sulfate basique et acide sulfurique qui se répartit dans la liqueur, et la réaction est limitée par cet acide sulfurique même; s'il y en a 67 grammes par litre d'eau, aucune action n'a lieu et le sel se dissout; s'il y en a moins de 67, le sel neutre se décompose jusqu'à ce que cette quantité soit atteinte; s'il y en a plus de 67, le sel neutre se reforme par la combinaison du sulfate basique avec de l'acide sulfurique, jusqu'à ce que la quantité libre de ce dernier soit redescendue à la valeur de 67 grammes par litre.

546. — Ce qui se passe à 12° a lieu à toute autre température; la seule différence consiste en ce que la quantité d'acide sulfurique libre qu'un litre d'eau doit renfermer pour dissoudre le sulfate neutre sans le décomposer n'est plus 67 grammes; cette quantité augmente d'autant plus que la température s'élève davantage.

547. — De plus, ce que nous venons de dire pour le sulfate de mercure s'applique à tout autre sel quelconque auquel l'eau peut enlever un de ses éléments; on voit donc que la *décomposition limitée*, ou *dissociation par l'eau*, s'effectue suivant des lois tout à fait analogues à celles de la *dissociation par la chaleur*. En effet, quand, sous l'influence de cet agent, un composé direct se dissocie en laissant dégager un élément gazeux, la réaction s'arrête dès que la tension de celui-ci acquiert une certaine valeur déterminée h, qui est *la tension de dissociation* à la température de l'expérience. Si par une cause quelconque la pression de cet élément augmente, le composé se reforme et la tension diminue jusqu'à redevenir égale à la tension de dissociation; quand au contraire la tension diminue, une nouvelle quantité de composé se détruit et l'élément en question de dégage tant que sa tension est inférieure à la tension de dissociation. C'est cette dernière qui établit l'équilibre entre les deux réactions inverses possibles.

De même, quand un sel se dédouble sous l'action de l'eau en abandonnant un élément soluble, la réaction s'arrête dès que le poids de celui-ci qui se répartit dans un litre de la liqueur atteint, à la température de l'expérience, une certaine valeur déterminée p. Si, par une cause quelconque, le poids de l'élément mis en liberté augmente et vient à dépasser p, le composé se reforme jusqu'à ce que la quantité

de cet élément répartie dans un litre de liquide soit redevenue égale à p; si, au contraire ce poids diminue, une nouvelle quantité du composé se détruit jusqu'à ce qu'un litre du liquide renferme juste le poids p de l'élément que l'eau enlève. C'est ce poids p qui établit l'équilibre entre les deux réactions inverses possibles. Il joue le même rôle que la tension h de dissociation dans les décompositions effectuées sous l'influence de la chaleur.

548. — Enfin, de même que lorsqu'un composé est dissocié par la chaleur la tension de dissociation de l'élément qui se sépare augmente à mesure que la température s'élève, de même lorsqu'un sel se dissocie sous l'influence de l'eau, le poids p de l'élément que ce liquide enlève et que renferme un litre de la liqueur lorsque l'équilibre est atteint est d'autant plus grand que la température à laquelle on opère est plus élevée.

549. — Ces lois demeurent les mêmes quand il s'agit de la décomposition d'un sel par un liquide quelconque autre que l'eau.

4. — ACTIONS RÉCIPROQUES DES ACIDES, DES BASES ET DES SELS.

550. Action des acides sur les sels. — L'action exercée par un acide sur un sel ne peut être énoncée d'une manière générale; en effet si l'on fait agir un acide sur un sel solide, ou si on le met en présence du même sel dissous, les choses ne se passeront le plus souvent pas de la même façon; mais en examinant dans chaque cas particulier les réactions possibles, et en calculant les variations de chaleur qui les accompagnent, on arrivera sans difficulté à découvrir quelle est celle qui donnera lieu au plus grand dégagement de chaleur et qui, par conséquent, prendra naissance conformément aux exigences du principe du travail maximum.

551. Lois de Berthollet. — Berthollet avait formulé trois propositions relatives à l'action des acides sur les sels; elles peuvent dans certains cas donner d'excellentes indications sur les réactions possibles, mais elles ne peuvent en aucune façon remplacer le calcul thermique. Celui-ci peut seul rendre un compte exact de ce qui se passe, même quand il n'est pas d'accord avec les résultats indiqués par les énoncés de Berthollet qui n'ont aucunement la valeur de lois générales; ces énoncés sont les suivants :

552. — 1° *Un sel est ordinairement décomposé quand on le mélange avec un acide moins volatil que celui qui entre dans sa composition;* ainsi un carbonate est décomposé par l'acide sulfurique, plus fixe que l'acide carbonique; ce fait tient à ce que la formation du sulfate est toujours plus exothermique que celle du carbonate; on a en effet :

$$CO^2,MO + SO^3,HO = SO^3,MO + CO^2 + HO + a \text{ calories.}$$

q est toujours positif; mais s'il arrivait que, pour un métal particulier, la formation du système $SO^3,MO + CO^2 + HO$ dégageât moins de calories que celle du système $CO^2,MO + SO^3,HO$, la mise en liberté de l'acide carbonique n'aurait plus lieu.

De même un azotate est ordinairement décomposé par l'acide sulfurique avec formation d'un sulfate et d'acide azotique ; cela tient à ce que dans l'équation :

$$AzO^5,MO + SO^3,HO = SO^3,MO + AzO^5,HO + q \text{ calories.}$$

q est ordinairement positif. On met à profit les réactions de cette nature pour préparer les acides volatils.

553. *Préparation de l'acide carbonique.* — On le retire habituellement du carbonate de chaux qu'on décompose, soit par l'acide sulfurique, soit par l'acide chlorhydrique.

On met des fragments de marbre dans un flacon à deux tubulures (*fig.* 105) dont l'une porte un tube droit à entonnoir descendant jus-

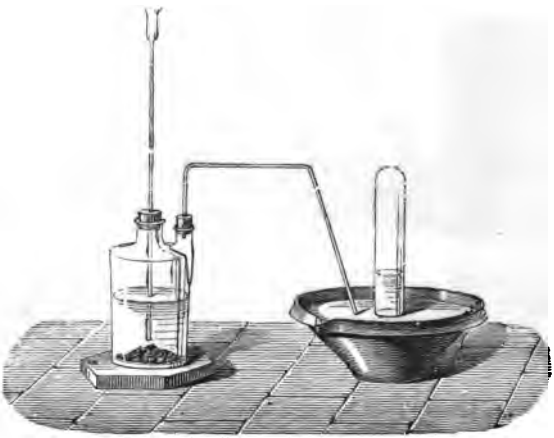


Fig. 105. — Préparation de l'acide carbonique.

qu'au fond du flacon, et l'autre un tube de dégagement; on verse de l'eau par le tube droit, puis de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique; aussitôt il se forme du sulfate de chaux ou du chlorure de calcium, et de l'acide carbonique se dégage; on a en effet :

$$CO^2,CaO + SO^3,HO \textit{ dissous} = SO^3,CaO + HO + CO^2 + (160 + 34,5 + \\ + 48,5 - 134,6 - 107,4) \text{ calories.}$$

ou

$$CO^2,CaO + HCl\ \textit{dissous} = CaCl\ \textit{dissous} + 2HO + CO^2 + (93,8 + 2\times 34,5 + 48,5 - 134,6 - 39,3)\ \text{calories.}$$

réactions fortement exothermiques toutes les deux.

554. — On emploie très fréquemment aussi un autre appareil qui a sur le précédent l'avantage d'être toujours prêt à fonctionner, et qui peut donner, d'une façon continue, de grandes quantités d'acide carbonique. C'est celui que nous avons décrit à propos de la préparation

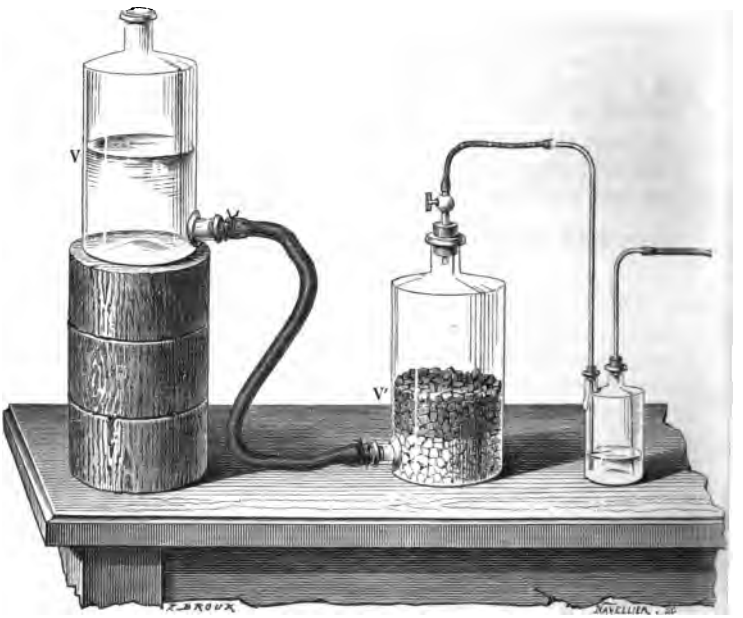


Fig. 106. — Appareil pour la préparation continue de l'acide carbonique.

de l'hydrogène (**393**), avec cette différence que le zinc y est remplacé par du carbonate de chaux (*fig.* 106). Le liquide employé pour attaquer ce carbonate, est ordinairement de l'acide chlorhydrique étendu.

555. *Préparation de l'acide azotique monohydraté.* — On introduit dans une cornue de verre de l'azotate de potasse ou de l'azotate de soude, et à l'aide d'un tube à entonnoir qu'on fait pénétrer dans le col de la cornue, on y verse un excès d'acide sulfurique concentré. Il se forme de l'acide azotique monohydraté, et un sulfate, car on a :

$$AzO^5,KO + SO^3,HO = SO^3,KO + AzO^5,HO + (171,1 + 41,6 - 97,0 - 96,5)\ \text{calories.}$$
$$AzO^5,NaO + SO^3,HO = SO^3,NaO + AzO^5,HO + (163,2 + 41,6 - 88,9 - 96,5)\ \text{calories.}$$

La cornue étant placée sur un fourneau, on ajuste son col dans celui d'un ballon refroidi avec de l'eau (*fig.* 107), puis on chauffe, afin de séparer par distillation l'acide azotique monohydraté mis en liberté et qui va se rendre dans le récipient refroidi, du sulfate de potasse ou du sulfate de soude qui reste dans la cornue :

Fig. 107. — Préparation de l'acide azotique monohydraté.

Ces réactions sont d'autant plus exothermiques qu'au lieu des sulfates neutres de potasse et de soude, il se forme des bisulfates, les sels neutres se combinant avec l'acide sulfurique mis en excès. Or, la combinaison d'un sulfate neutre avec l'acide sulfurique pour former un bisulfate dégage une certaine quantité de chaleur (**473**).

556. — 2° *Un sel est ordinairement décomposé quand on le mélange avec un acide plus soluble dans l'eau que celui qui entre dans sa composition;* c'est ce qui a lieu par exemple, avec les silicates, l'acide silicique hydraté étant très peu soluble dans l'eau.

Si l'on verse dans du silicate de potasse, ou dans du silicate de soude dissous, une certaine quantité d'un acide soluble, tel que l'acide sulfurique par exemple, il se forme un sel soluble (ici un sulfate) et un dépôt de silice gélatineuse; il est bien entendu d'ailleurs que cette réaction n'a lieu sans le secours d'une énergie étrangère que lorsque le système du second membre de l'équation :

$$SiO^2,MO + SO^3,HO = SO^3,MO + SiO^2,HO + q \text{ calories}$$

dégage en se formant plus de chaleur que celui du premier.

557. — 3° *Un sel est ordinairement décomposé quand on le mélange avec un acide capable de former avec sa base un nouveau sel insoluble.* C'est ce qui a lieu, par exemple, quand à de l'azotate de chaux on ajoute de l'acide

sulfurique capable de former du sulfate de chaux peu soluble dans l'eau :

$$AzO^5,CaO \textit{ dissous} + SO^3,HO \textit{ dissous} = SO^3,CaO + AzO^5,HO \textit{ dissous} + (160 + 48,8 - 81,5 - 104,7) \text{ calories}^1,$$

de même quand on verse de l'acide chlorhydrique dans une solution de nitrate d'argent, il se forme de l'acide azotique et du chlorure d'argent insoluble :

$$AzO^5,AgO \textit{ dissous} + HCl \textit{ dissous} = AgCl + AzO^5HO \textit{ dissous} + (29,2 + 48,8 - 1,3 - 39,3) \text{ calories}^2.$$

On voit que ces réactions, étant fortement exothermiques, ont lieu conformément au principe du travail maximum.

558. Action des bases sur les sels. — Pas plus qu'avec les acides, on ne peut indiquer d'une manière générale l'action qu'une base exerce sur un sel solide ou dissous ; ici encore il faut examiner dans chaque cas particulier les divers phénomènes possibles et les variations de chaleur qui les accompagnent; la réaction qui aura lieu sera toujours, conformément au principe du travail maximum, celle qui dégagera le plus de chaleur.

559. Lois de Berthollet. — Berthollet a formulé pour l'action des bases sur les sels trois propositions analogues à celles qui se rapportent à l'action des acides sur les sels; elles n'ont pas davantage la valeur de lois générales, les indications qu'elles fournissent sont souvent utiles, mais elles ne sont pas toujours d'accord avec celles que donne le principe du travail maximum. Voici les énoncés de Berthollet :

560. — 1° *Une base fixe décompose ordinairement un sel quand celui-ci renferme une base volatile;* seule l'ammoniaque AzH^4O est dans ce dernier cas et sa préparation (**322**) est une application de ce fait. Un sel ammoniacal quelconque sera décomposé par une base fixe, la chaux par exemple; ainsi :

$$SO^3,AzH^4O + CaO = SO^3,CaO + AzH^3 + HO + (160,0 + 12,2 + 34,5 - 157,2 - 66) \text{ calories},$$

ici $q = -16,5$ calories; la réaction est endothermique, elle n'aura donc lieu que sous l'influence d'une énergie étrangère, par exemple la chaleur.

561. — 2° *Une base soluble décompose ordinairement les sels dont les bases sont insolubles ou peu solubles dans les circonstances de l'expérience;*

1. $Az + O^6 + Ca = AzO^5,CaO \textit{ dissous} + 81,5$ calories.
   $S + O^4 + Ca = SO^3,CaO + 160$ calories.
2. $Az + O^6 + Ag = AzO^5,AgO \textit{ dissous} + 1,3$ calories
   $Az + Cl = AgCl + 29,2$ calories

ainsi la potasse décompose l'azotate de plomb en donnant de l'azotate de potasse, et de l'oxyde de plomb insoluble :

$$AzO^5,PbO \textit{ dissous} + KO,HO \textit{ dissoute} = AzO^5,KO \textit{ dissous} + PbO + HO + (87,7 + 25,5 + 34,5 - 27 - 116,8) \text{ calories}^1.$$

$q = 147,7 - 143,8 = +3,9$ calories; la réaction est accomplie avec dégagement de chaleur.

Elle s'effectue d'elle-même à la température ordinaire, quand on mélange deux dissolutions, l'une de potasse, l'autre d'azotate de plomb; on voit apparaître immédiatement un précipité de protoxyde de plomb.

562. — 3° *Une base décompose ordinairement un sel quand elle peut former un nouveau sel insoluble avec l'acide du sel primitif.*

Si par exemple on traite une dissolution de carbonate de soude par de la chaux hydratée, il se forme du carbonate de chaux insoluble et de la soude qui se dissout :

$$CO^2,NaO \textit{ dissous} + CaO,HO = CO^2,CaO + NaO,HO \textit{ dissoute} + (134,6 + 77,6 - 137,6 - 75) \text{ calories}^2,$$

ici $q = -0,4$ calories, la réaction, très faiblement endothermique, a lieu quand on chauffe le mélange.

563. — Mais, si au lieu de solutions étendues on se sert de liqueurs concentrées, c'est précisément la réaction inverse que l'on observe; le carbonate de chaux est décomposé par la soude avec formation de carbonate de soude et de chaux hydratée. Le principe du travail maximum va nous rendre compte de ce phénomène :

En effet quand on met du carbonate de soude anhydre avec peu d'eau, il s'y combine pour former l'hydrate $CO^2,NaO,10HO$, et cela avec dégagement de 3,8 calories; d'autre part, la soude mise en présence d'une petite quantité d'eau dégage moins de chaleur qu'en se dissolvant dans un grand excès de ce liquide (ainsi NaO,HO avec 11 équivalents d'eau dégage 3,3 calories, elle en met 9,8 en liberté en se dissolvant dans un excès d'eau); si donc nous opérons dans des liqueurs concentrées, on aura :

$$CO^2,CaO + NaO,HO \textit{ dissous dans } 11 \textit{ équiv. d'eau} = CO^2,NaO,10HO \textit{ solide} + CaO,HO + (138,6 + 75 - 134,6 - 71,1) \text{ calories}^3.$$

1. $Az + O^6 + K = AzO^5,KO$ *dissous* $+ 87,7$ calories.
   $Pb + O = PbO$ *solide* $+ 25,5$ calories.
   $Az + O^6 + Pb = AzO^5,PbO$ *dissous* $+ 27$ calories.
   $K + O^2 + H = KO,HO$ *dissoute* $+ 116,8$ calories.
2. $C + O^3 + Na = CO^2,NaO$ *dissous* $+ 137,6$ calories.
   $C + O^3 + Ca = CO^2,CaO + 134,6$ calories.
   $Ca + O + HO = CaO,HO + 75$ calories.
   $Na + O + HO = NaO,HO$ *dissoute* $+ 77,6$ calories.
3. $C + O^3 + Na + 10HO = CO^2,NaO,10HO$ *solide* $+ 138,6$ calories.
   $Na + O^2 + H + 11HO = NaO,HO$ *dissoute dans* $11HO + 71,1$ calories.

Ici $q = +8$ calories environ; la réaction est exothermique, et elle a lieu sans difficulté. Dans des liqueurs moins concentrées les deux réactions seront à la fois possibles et il s'établira un certain état d'équilibre entre le carbonate de chaux, le carbonate de soude, la soude et la chaux.

Ces phénomènes, que l'on peut aisément prévoir en examinant les variations de chaleur qui se produisent, sont contraires à la loi de Berthollet qui, s'appuyant seulement sur l'insolubilité du carbonate de chaux, n'indique que la décomposition du carbonate de soude par la chaux.

564. Action des sels sur les sels. — Ici les phénomènes sont bien plus complexes encore que dans les cas précédents; non seulement il faut tenir compte de ce que les corps réagissants sont solides ou dissous, et du degré plus ou moins grand de dilution des liqueurs, mais il peut se former des sels doubles, des hydrates divers, les uns et les autres plus ou moins dissociés par l'eau; il faut considérer aussi la température à laquelle on opère, puisque la dissolution des sels dans l'eau dégage des quantités de chaleur qui dépendent de cette température (**249**). Mais en analysant chaque cas particulier, en examinant les phénomènes possibles, et les variations de chaleur auxquelles ils donnent lieu, on trouve toujours que les réactions se passent conformément aux indications fournies par le principe du travail maximum.

565. Il est un cas à signaler cependant, et il avait été reconnu par Berthollet ; *lorsqu'on mélange deux solutions salines, et que par suite de l'échange des bases il peut se former un sel insoluble, la décomposition a toujours lieu.* Si par exemple nous mélangeons une solution de sulfate de potasse et une de nitrate de plomb, il se forme du sulfate de plomb insoluble, et du nitrate de potasse; or on a :

$$SO^3,KO\ \textit{dissous} + AzO^5,PbO\ \textit{dissous} = SO^3,PbO + AzO^5,KO\ \textit{dissous} + \\ + (107,0 + 88,7 - 168 - 27)\ \text{calories}^1.$$

On voit que $q = +0,7$ calories; la réaction est exothermique et elle a lieu conformément au principe du travail maximum.

II. — Propriétés générales des principaux genres de sels.

1. — Carbonates.

566. Les carbonates neutres ont pour formule générale CO^2,MO; ils sont insolubles dans l'eau à l'exception de ceux de potasse, de soude et

1. $S + O^4 + K = SO^3,KO\ \textit{dissous} + 168$ calories.
$Az + O^6 + Pb = AzO^5,PbO\ \textit{dissous} + 27$ calories.
$S + O^4 + Pb = SO^3,PbO + 107$ calories.
$Az + O^6 + K = AzO^5,KO\ \textit{dissous} + 88,7$ calories.

d'ammoniaque, mais ils se dissolvent dans l'eau chargée d'acide carbonique en formant des bicarbonates.

L'insolubilité des carbonates neutres constitue un des caractères de l'acide carbonique les plus faciles à observer; on se sert habituellement pour reconnaître ce gaz, de l'eau de chaux (dissolution limpide de chaux dans l'eau) qui mise en contact avec lui se trouble, et donne un dépôt blanc de carbonate de chaux.

567. Action de la chaleur. — Quand l'acide carbonique en s'unissant à un oxyde dégage peu de chaleur, le carbonate est décomposé facilement en acide carbonique et oxyde; tel est le cas du carbonate de zinc pour lequel on a :

$$CO^2 + ZnO = CO^2,ZnO + 5,3 \text{ calories.}$$

Si l'acide en s'unissant à la base dégage une plus grande quantité de chaleur, la décomposition a lieu encore, mais à une température à laquelle l'acide carbonique est partiellement décomposé en donnant de l'oxyde de carbone ; on obtient alors avec l'oxyde un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone : tel est le cas du carbonate de strontiane pour lequel on a :

$$CO^2 + SrO = CO^2,SrO + 25,2 \text{ calories.}$$

Enfin si l'acide et la base dégagent en s'unissant une très grande quantité de chaleur, le carbonate est indécomposable quand on le chauffe. Tel est celui de soude pour lequel on a :

$$CO^2 + NaO = CO^2,NaO + 36,2 \text{ calories.}$$

Il est bien entendu que si l'oxyde du carbonate considéré est lui-même décomposable par la chaleur on aura, non pas cet oxyde, mais seulement les produits de sa décomposition (**226-228**).

568. Action de l'hydrogène. — Un courant d'hydrogène passant sur un carbonate faiblement chauffé, donne de l'oxyde de carbone, de l'eau et un métal, quand la base du carbonate est réductible par l'hydrogène. On a par exemple:

$$CO^2,AgO + 2H = 2HO + Ag + CO + (2 \times 29,2 + 14 - 60,2) \text{ calories,}$$

$q = +12,2$ calories; on a de même :

$$CO^2,CuO + 2H = 2HO + Cu + CO + (2 \times 29,2 + 14 - 71,4) \text{ calories,}$$

ici $q = +1$ calorie.

Si l'oxyde est irréductible par l'hydrogène, la réaction est endothermique et elle n'a lieu que grâce à l'intervention d'une énergie étrangère, par exemple l'application continue de la chaleur; ainsi :

$$CO^2,SrO + H = HO + SrO + CO + (29,2 + 65,7 + 14 - 139,4) \text{ calories,}$$

$q = -29,4$ calories; aussi la décomposition n'a-t-elle lieu que si on fait passer un courant d'hydrogène sur du carbonate de strontiane contenu dans un tube chauffé au rouge.

569. Action du carbone. — Quand le carbonate est très facilement décomposable par la chaleur, le charbon réduit son oxyde, et on a un métal et de l'acide carbonique :

$$2CO^2,AgO + C = 3CO^2 + Ag + (3 \times 48,5 - 2 \times 60,2) \text{ calories.}$$

Si le carbonate ne se décompose qu'à température plus haute, et que son oxyde soit réduit par le carbone, celui-ci réagit sur l'acide carbonique et l'on obtient de l'oxyde de carbone et un métal.

$$CO^2,ZnO + 2C = 3CO + Zn + (3 \times 14 - 97,1) \text{ calories.}$$

Mais comme alors la réaction est endothermique, elle ne s'effectue qu'à température élevée, maintenue pendant tout le temps de l'opération, le foyer devant fournir la chaleur nécessaire à l'accomplissement de la réaction endothermique.

Enfin dans le cas où le carbonate est difficilement décomposable par la chaleur, et où son oxyde est irréductible par le charbon, on a un oxyde et de l'oxyde de carbone :

$$CO^2,SrO + C = SrO + 2CO + (65,7 + 2 \times 14 - 139,4) \text{ calories,}$$

réaction endothermique qui ne s'accomplit encore qu'avec l'aide de la chaleur.

570. Action des acides. — Nous avons dit (**552**) que les acides décomposent les carbonates en chassant l'acide carbonique; celui-ci s'échappe avec une effervescence qui est l'un des meilleurs caractères auxquels on reconnaît un carbonate.

571. Préparation. — On prépare habituellement les carbonates par voie de double décomposition en versant un carbonate soluble dans un sel métallique; le carbonate, qui est insoluble dans l'eau, se précipite.

2. — SULFATES.

572. Les sulfates neutres ont pour formule SO^3,MO, ils sont tous solubles dans l'eau excepté ceux de baryte et de plomb; celui de chaux et celui de strontiane sont très peu solubles.

573. Action de la chaleur. — Un sulfate est décomposé par la chaleur quand son acide et sa base n'ont dégagé en s'unissant qu'une quantité de chaleur qui n'est pas très grande; ainsi l'on a :

$$ZnO + SO^3 = ZnO,SO^3 + 22,5 \text{ calories.}$$

Aussi le sulfate de zinc est-il décomposé au rouge; il suffit de lui fournir les 22,5 calories destinées à le ramener à ses éléments, oxyde

de zinc et acide sulfurique; mais la température à laquelle la réaction a lieu est suffisante pour détruire cet acide sulfurique, on a donc en réalité de l'oxyde de zinc avec un mélange d'oxygène et d'acide sulfureux.

574. — Si la combinaison de l'oxyde avec l'acide sulfurique est très exothermique, la chaleur ne décomposera pas le sulfate; tel est le cas des sulfates de potasse et de soude; on a en effet:

$$SO^3 + NaO = SO^3,NaO + 61,7 \text{ calories},$$

$q = +61,7$ calories, ce qui explique la stabilité du sulfate de soude.

575. Action du charbon. — Le charbon décompose à basse température (vers 400°) les sulfates faciles à décomposer par la chaleur, il se forme de l'acide sulfureux et un métal. Exemple :

$$CuO,SO^3 + C = SO^2 + CO^2 + Cu + (34,6 + 48,5 - 91,8) \text{ calories}.$$

Cette réaction endothermique ne peut avoir lieu que si l'on chauffe continuellement le mélange, de manière à fournir la chaleur nécessaire à la transformation du système du premier membre en celui du second; comme ici $q = -8,8$ calories est une quantité assez faible, il n'est pas nécessaire de chauffer beaucoup.

Quand on doit chauffer fortement, on se trouve dans des circonstances telles que l'acide sulfureux et l'acide carbonique sont eux-mêmes réduits par le charbon; on obtient alors de l'oxyde de carbone et un sulfure, ainsi:

$$ZnO,SO^3 + 4C = 4CO + ZnS + (4 \times 14 + 21,5 - 117,2) \text{ calories}.$$

Cette réaction étant plus endothermique que la précédente n'a lieu qu'à une température plus élevée.

C'est encore elle qui se passe avec les sulfates indécomposables par la chaleur; on a par exemple avec le sulfate de strontiane :

$$SO^3,SrO + 4C = SrS + 4CO + (49,6 + 4 \times 14 - 164,7) \text{ calories}.$$

Comme q est négatif ($q = -59,1$ calories), et est plus grand qu'au cas précédent, cette réaction n'a lieu que lorsqu'on chauffe le mélange de charbon et de sulfate de strontiane à une température extrêmement élevée.

576. Caractères des sulfates. — Le principal caractère des sulfates solubles est tiré de l'insolubilité du sulfate de baryte; il suffit, en effet, d'ajouter un sel de baryte à une solution même très étendue d'un sulfate pour avoir immédiatement, par double décomposition, un précipité blanc de sulfate de baryte, insoluble dans l'eau et dans les acides étendus.

En remplaçant le sel de baryte par un sel soluble de plomb, on aurait un précipité blanc de sulfate de plomb, insoluble dans l'eau et à peine soluble dans les acides étendus.

3. — AZOTATES.

577. — Les azotates neutres ont pour formule générale AzO^5,MO; ils sont tous solubles dans l'eau.

578. Action de la chaleur. — Les azotates sont tous décomposés par la chaleur, mais ils ne donnent jamais d'acide azotique; celui-ci est en effet endothermique quand il est gazeux :

$$Az + 5O = AzO^5 \textit{gaz} - 0{,}6 \text{ calories},$$

et il se décompose avec une extrême facilité; la décomposition d'un azotate ne donnera donc que des produits de destruction de l'acide azotique.

579. — Quand l'acide azotique, en se combinant à la base, a dégagé peu de chaleur, la décomposition a lieu à une température qui ne dépasse pas le rouge; on obtient alors un oxyde, de l'oxygène, et de l'acide hypoazotique, qui est le plus stable des composés oxygénés de l'azote autres que l'acide azotique. On a par exemple :

$$AzO^5 + PbO = AzO^5,PbO + 0{,}5 \text{ calories},$$

aussi ce sel est facilement décomposé par la chaleur, et il donne:

$$AzO^5,PbO = AzO^4 + O + PbO + (-2{,}6 + 25{,}5 - 31{,}1) \text{ calories}.$$

On a de même :

$$AzO^5 + CaO = AzO^5.CaO + 7{,}6 \text{ calories}$$
$$AzO^5 + SrO = AzO^5,SrO + 16{,}5 \text{ calories}.$$

Ces sels faiblement exothermiques se décomposeront à une température assez basse pour qu'on ait encore un oxyde et de l'acide hypoazotique; mais si nous considérons l'azotate de soude :

$$AzO^5 + NaO = AzO^5,NaO + 22{,}9 \text{ calories},$$

il est plus exothermique que les précédents, et ne se décomposera qu'à plus haute température; dans ces conditions, l'acide hypoazotique lui-même ne peut plus exister, et, par suite, les produits de la décomposition de l'azotate seront de la soude, de l'azote et de l'oxygène. L'azotate de potasse est dans le même cas.

580. — Lorsque des azotates, ceux d'argent ou de mercure par exemple, ont pour base des oxydes décomposables par la chaleur, on n'a pas d'oxyde comme produit de la décomposition de l'azotate, mais bien de l'oxygène et le métal.

581. — L'azotate d'ammoniaque éprouve une décomposition toute par-

ticulière; on peut concevoir qu'il se sépare en acide hypoazotique, ammoniaque, oxygène et eau :

$$AzO^5,AzH^4O = AzO^4 + O + AzH^3 + HO + (-2,6 + 12,2 + 29,2 - 87,9) \text{ calories,}$$

et $q = -4,9$ calories; mais il peut aussi donner du protoxyde d'azote et de l'eau.

$$AzO^5,AzH^4O = 2AzO + 4HO + (-2 \times 10,3 + 4 \times 29,2 - 87,9) \text{ calories,}$$

ici $q = +8,3$ calories, et comme cette décomposition en protoxyde d'azote et en eau est exothermique, c'est elle qui aura lieu.

582. *Préparation du protoxyde d'azote.* — C'est à cette réaction que l'on a ordinairement recours pour préparer le protoxyde d'azote. Pour cela on met de l'azotate d'ammoniaque préalablement fondu dans une petite cornue de verre munie d'un tube abducteur, et on chauffe doucement; il se dégage de la vapeur d'eau et du protoxyde d'azote qu'on

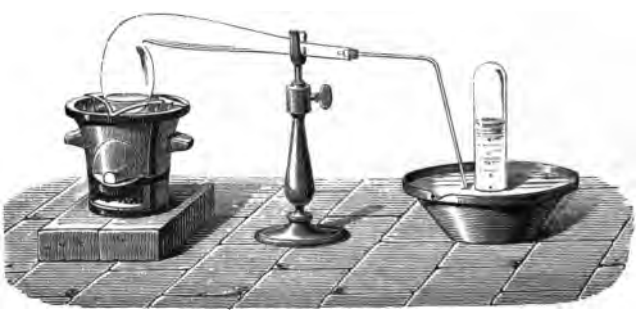


Fig. 108. — Préparation du protoxyde d'azote.

recueille sur l'eau (*fig.* 108). On doit chauffer avec beaucoup de précaution, car la décomposition de l'azotate d'ammoniaque une fois commencée, continue d'elle-même grâce à la chaleur qu'elle dégage. Si la réaction devenait trop vive, il se formerait en un temps très court plus de protoxyde d'azote qu'il ne s'en peut dégager par le tube abducteur, et la cornue pourrait éclater.

583. Action du soufre. — Le soufre chauffé à basse température avec un azotate en excès donne un sulfate et du bioxyde d'azote; ainsi

$$AzO^5,NaO + S = SO^3,NaO + AzO^2 + (163,2 - 21,6 - 88,9) \text{ calories.}$$

La réaction est exothermique, et la température à laquelle elle s'effectue assez basse pour ne pas décomposer le bioxyde d'azote.

Si au lieu d'un excès de nitrate, c'est le soufre qui domine, il brûle aux dépens du bioxyde d'azote (**411**, **441**) et l'on obtient un sulfate, de l'azote, et de l'acide sulfureux ; la réaction est encore fortement exothermique et elle s'effectue avec une forte élévation de température :

$$AzO^5,NaO + 2S = SO^3,NaO + SO^2 + Az + (163,2 + 34,6 - 88,9) \text{ calories.}$$

584. Action du charbon. — Le charbon, chauffé en présence d'un azotate, brûle vivement dans l'oxygène qui provient de sa décomposition. Aussi quand on projette une petite quantité d'un azotate sur un charbon rouge, il en active la combustion en produisant beaucoup de gaz qui s'échappent avec un sifflement particulier, ou bruit de fusée; on dit que les azotates *fusent* au contact du charbon incandescent, et c'est là un de leurs caractères.

585. — Chauffé avec un azotate dont l'oxyde est irréductible par le charbon, ce métalloïde donne de l'azote, de l'acide carbonique et une base qui s'unit avec une partie de cet acide pour former un carbonate; ainsi :

$$2(KO,AzO^5) + 5C = 3CO^2 + 2(CO^2,KO) + 2Az$$
$$+ (3 \times 48,5 + 2 \times 138,9 - 2 \times 97) \text{ calories,}$$

réaction fortement exothermique puisque $q = +\ 229,3$ calories.

Si on chauffe très fortement le mélange en présence d'un excès de charbon, l'acide carbonique est changé en oxyde de carbone :

$$2(KO,AzO^5) + 8C = 6CO + 2(CO^2,KO) + 2Az$$
$$+ (6 \times 14 + 2 \times 138,9 - 2 \times 97) \text{ calories,}$$

ici $q = +\ 167,8$ calories, et la réaction moins exothermique que la précédente s'accomplit aussi moins facilement.

586. — Quand l'oxyde de l'azotate est réductible par le charbon, il en est de même de son carbonate; on obtient alors de l'azote, de l'acide carbonique et un métal; ainsi :

$$AzO^5,PbO + 3C = 3CO^2 + Az + Pb + (3 \times 48,5 - 31,1) \text{ calories.}$$

$q = +\ 114,4$ calories; aussi la réaction s'accomplit-elle à température très peu élevée.

587. — Un mélange en proportions convenables de soufre, de charbon et d'azotate de potasse, donne en brûlant de l'acide carbonique, de l'azote et du sulfure de potassium :

$$KO,AzO^5 + S + 3C = 3CO^2 + Az + KS + (3 \times 48,5 + 51,1 - 97) \text{ calories,}$$

$q = +\ 99,6$ calories; la réaction est fortement endothermique, les gaz formés seront donc portés à une très haute température, et s'ils se pro-

duisent dans un espace clos, leur pression deviendra très considérable. Cette réaction est importante; c'est la principale de celles qui se passent dans la combustion de la *poudre à canon*, mélange de soufre, de charbon et d'azotate de potasse pris en proportions convenables; c'est la pression des gaz formés dans l'arme, au moment de la détonation de la poudre, qui anime le projectile d'une vitesse considérable.

4. — PHOSPHATES.

588. — Les phosphates neutres ordinaires présentent la formule $PhO^5,3MO$; ils sont insolubles dans l'eau à l'exception de ceux de potasse, de soude et d'ammoniaque.

589. Action de la chaleur. — En général, l'union de l'acide phosphorique avec un oxyde dégage une quantité de chaleur considérable, ainsi :

$$PhO^5 + 3NaO = PhO^5,3NaO + 119{,}7 \text{ calories}$$
$$PhO^5 + 3SrO = PhO^5,3SrO + 92{,}9 \text{ calories}$$
$$PhO^5 + 3CaO = PhO^5,3CaO + 80{,}7 \text{ calories.}$$

Aussi ces phosphates ne sont-ils pas décomposés par la chaleur.

590. Action du charbon. — Les phosphates, corps très exothermiques, contenant un acide lui-même très exothermique, puisque :

$$Ph + O^5 = PhO^5 + 181{,}9 \text{ calories,}$$

ne sont généralement pas réductibles par le charbon; c'est cependant sur la réduction d'un phosphate particulier qu'est fondée la préparation du phosphore.

591. *Préparation du phosphore.* — Nous avons dit que l'acide phosphorique chauffé avec du charbon (**453**) donne de l'oxyde de carbone et du phosphore :

$$PhO^5 + 5C = 5CO + Ph + (5 \times 14 - 181{,}9) \text{ calories,}$$

et que cette réaction très endothermique n'a lieu qu'à température très élevée. On évite la préparation de l'acide phosphorique en opérant de la manière suivante :

Les os des animaux, calcinés au contact de l'air, perdent les matières organiques qu'ils renferment; elles brûlent, et il reste comme résidu une substance blanche gardant la forme des os, insoluble dans l'eau, et formée d'environ 20 centièmes de carbonate de chaux, et 80 centièmes du phosphate $3CaO,PhO^5$. Celui-ci est indécomposable par le charbon, mais on peut aisément le transformer en un autre que ce corps puisse réduire.

Pour cela, après avoir pulvérisé les os calcinés on les mélange avec de l'eau et de l'acide sulfurique; le carbonate de chaux est décomposé,

de l'acide carbonique se dégage, et il se forme du sulfate de chaux; le phosphate de chaux $3CaO,PhO^5$ est attaqué lui aussi, il perd de la chaux qui passe à l'état de sulfate, et il se forme un nouveau phosphate $2HO,CaO,PhO^5$, dans lequel 2 équivalents de chaux sont remplacés par de l'eau; or, ce dernier, qui est soluble dans l'eau, perd son eau quand on le chauffe, et il reste un troisième phosphate CaO,PhO^5 que le charbon réduit au rouge.

Lors donc qu'on a traité les os calcinés par de l'acide sulfurique et de l'eau, on filtre pour séparer le sulfate de chaux très peu soluble qui s'est produit, et la dissolution renferme le phosphate $2HO,CaO,PhO^5$ appelé *phosphate acide de chaux;* on évapore cette liqueur à consistance de sirop, on la mêle avec du charbon en poudre, et on sèche complètement la pâte ainsi obtenue. La masse bien desséchée est brisée en morceaux que l'on introduit dans des cornues de grès, disposées elles-mêmes sur deux rangs dans un fourneau à double voûte (*fig.* 109),

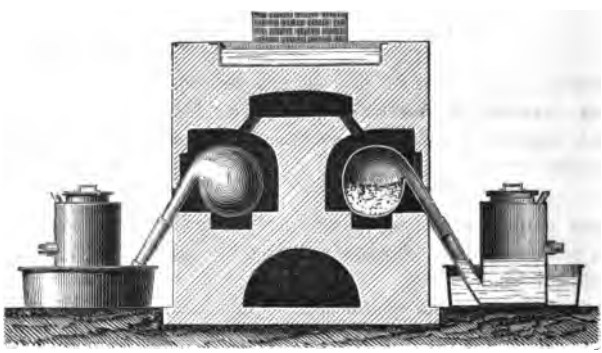


Fig. 109. — Préparation du phosphore.

et dont le col s'engage dans le bec d'un récipient en cuivre rempli d'eau. On chauffe les cornues doucement d'abord pour faire dégager toute la vapeur d'eau que leur contenu renfermait encore, puis on porte la température au rouge vif; une partie de l'acide phosphorique reste unie à la chaux sous la forme de phosphate $PhO^5,3CaO$ indécomposable par le charbon, mais une autre portion est réduite avec formation de phosphore et d'oxyde de carbone :

$$3(CaO,PhO^5) + 10C = 10CO + 3CaO,PhO^5 + Ph + (10 \times 14 + 460,6 - 3x) \text{ calories}^1.$$

1. $Ph + 8O + 3Ca = 3CaO,PhO^5 + 460,6$ calories.
$Ca + 6O + Ph = CaO,PhO^5 + x$ calories. (Ce nombre n'a pas été mesuré.)

La vapeur de phosphore va se condenser dans l'eau des récipients, et l'oxyde de carbone s'échappe par une tubulure ménagée à leur partie supérieure.

592. *Purification du phosphore.* — Le phosphore ainsi obtenu n'est pas pur, il est toujours mélangé avec du charbon que les vapeurs ont entraîné. Pour le purifier on le met dans une peau de chamois dont on forme un nouet que l'on dispose sur une toile métallique, et qu'on recouvre d'eau chaude; le phosphore fond, et alors on presse sur le nouet avec une pièce hémisphérique de bois, mue par un levier (*fig.* 110); le phosphore filtre à travers les pores de la peau et tombe au fond de l'eau qui remplit le vase dans lequel on opère, tandis que les impuretés restent à l'intérieur de la peau de chamois. Le phosphore fondu ainsi filtré est coulé en bâtons toujours en opérant sous l'eau, afin d'éviter qu'il ne s'enflamme au contact de l'oxygène de l'air (**118**), et les bâtons sont conservés dans des vases remplis d'eau.

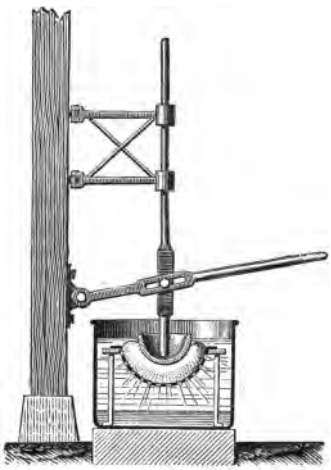


Fig. 110. — Purification du phosphore.

§ 23. — DES SUBSTANCES ORGANIQUES EN GÉNÉRAL.

593. — Les composés ternaires sont excessivement nombreux, et les sels ne forment qu'un groupe parmi eux. Il en existe d'autres en très grand nombre qui ont été rencontrés pour la première fois dans les organes des végétaux ou des animaux, et que l'on a désignés sous le nom collectif de *matières organiques*. On a plus tard étendu ce qualificatif à toutes les substances artificielles qui ont pu être formées en faisant agir les matières organiques les unes sur les autres, ou sur des substances inorganiques telles que les sels, qui portent par opposition le nom de *matières minérales*.

594. Substances organiques. — Les substances organiques ternaires se divisent elles-mêmes en deux grandes catégories ; les unes peuvent cristalliser et former des combinaions cristallisables; elles sont capables de fondre, de se volatiliser sans se détruire, et beaucoup d'entre elles ont pu être directement reproduites à l'aide d'éléments minéraux; on leur réserve plus particulièrement le nom de *substances*

organiques, et il n'y a en réalité aucune distinction essentielle à établir entre elles et les substances minérales ; tels sont le sucre, l'alcool, l'acide oxalique, etc.

595. Matières organisées. — Il est au contraire d'autres composés organiques qui ne cristallisent jamais, qui ne peuvent ni fondre ni se volatiliser, et que l'application d'une chaleur même modérée altère profondément ; on n'a pas pu les reproduire artificiellement, et beaucoup d'entre eux sont des mélanges. On donne le nom de *substances organisées* à ces matières, qu'on ne rencontre que dans les organes des êtres vivants ; tels sont l'amidon, la cellulose, la gomme arabique, etc., etc.

596. Action de la chaleur. — Les substances organiques ternaires se décomposent quand on les soumet à l'action de la chaleur ; elles commencent par noircir, laissent échapper de l'eau et différents gaz qui proviennent d'une décomposition partielle ; finalement on obtient comme résidu un charbon plus ou moins boursouflé.

597. — Ces substances sont en général formées des trois éléments, *carbone, oxygène* et *hydrogène*, unis en proportions très variables, et leur nombre est excessivement grand. Les unes sont solides comme le sucre, les autres liquides comme l'alcool, enfin il en est de gazeuses. Elles peuvent être groupées d'après les fonctions qu'elles remplissent ; les unes sont acides, d'autres basiques, il en est de neutres, etc. ; les corps qui remplissent des fonctions analogues présentent ordinairement un certain nombre de propriétés qui leur sont communes.

598. Matières azotées. — Enfin il existe parmi les substances organiques une série nombreuse de composés **quaternaires**, formés d'*oxygène*, d'*hydrogène* et de *carbone* comme les substances ternaires, mais contenant en outre un quatrième élément, l'*azote ;* aussi les désigne-t-on souvent sous le nom de *substances organiques azotées.*

Il est facile de distinguer les composés azotés de ceux qui ne le sont pas, car ils donnent de l'ammoniaque quand on les décompose par la chaleur en présence d'un oxyde alcalin. On introduit au fond d'un tube de verre une petite quantité de la substance à essayer, avec un fragment de potasse, et on chauffe doucement le fond du tube en présentant à son orifice une bande de papier de tournesol rouge mouillée ; si la substance est azotée il se dégage des fumées contenant du gaz ammoniac, et le tournesol devient bleu ; cette réaction ne se produit pas quand la matière essayée ne contient pas d'azote au nombre de ses éléments.

Les substances azotées se divisent, comme les matières organiques ternaires, en *matières organiques azotées* proprement dites, capables de cristalliser et de donner des combinaisons cristallisées : telles sont l'urée, la quinine, etc., et en *substances azotées organisées* qui ne cris-

tallisent jamais et qui se détruisent avec une extrême facilité sous l'action de la chaleur : telles sont l'albumine, la gélatine, etc.

599. Action de la chaleur. — Soumises à l'action de la chaleur, toutes les substances organiques azotées se décomposent; il se dégage des produits complexes parmi lesquels se trouvent souvent de la vapeur d'eau, de l'ammoniaque et de l'acide carbonique; finalement il reste du charbon, comme dans le cas des substances non azotées.

CHAPITRE VI

DES MÉLANGES.

600. — Nous avons indiqué (§ **5**) quelle différence existe entre une combinaison et un mélange. Quelques-uns de ces derniers présentent un intérêt considérable, et il convient d'en examiner les propriétés principales.

1. — AIR ATMOSPHÉRIQUE.

601. — L'air, dans lequel nous vivons, et qui constitue l'atmosphère terrestre, est un mélange essentiellement formé d'*azote* et d'*oxygène*, mais dans lequel se trouvent constamment aussi de la *vapeur d'eau* et de l'*acide carbonique ;* laissons pour le moment de côté ces derniers corps et considérons l'air comme formé seulement d'azote et d'oxygène.

C'est un gaz incolore, au moins sous une faible épaisseur, inodore et sans saveur. M. Cailletet l'a liquéfié à l'aide de l'appareil (**77**) qui lui a servi pour l'oxygène et pour l'azote; il l'a solidifié en le refroidissant vers — 80° dans du protoxyde d'azote liquide, tout en le comprimant à 310 atmosphères.

La densité de l'air est prise pour unité ; c'est à elle qu'on compare celle des autres gaz (**24**); sa densité par rapport à l'eau est $\frac{1}{773} = 0{,}001293$, de telle sorte qu'un litre d'air, pris à 0° sous la pression de 760 millimètres, pèse 1 gr. 293.

602. **L'air est un mélange.** — L'air n'est ni une combinaison d'oxygène et d'azote, ni un mélange formé par une combinaison de ces deux gaz répartie dans un excès de l'un d'eux. En effet, quand on mélange de l'oxygène et de l'azote dans les proportions que l'on trouve dans l'air, on n'observe jamais la plus légère variation de chaleur, et l'on reproduit un corps doué de toutes les propriétés de l'air atmosphérique; de plus l'air mis en présence de l'eau se comporte comme un mélange de gaz, c'est-à-dire qu'au lieu de se dissoudre dans les proportions qui constituent l'air, l'azote et l'oxygène se dissolvent chacun suivant la loi qui lui est particulière (**626**).

603. Expérience de Lavoisier. — Jusqu'à Lavoisier l'air était regardé comme un élément, et c'est lui qui en a établi la constitution véritable au moyen d'une expérience demeurée célèbre.

Il prit un ballon de verre à long col, recourbé comme le montre la figure (*fig.* 111), et introduisit à son intérieur une certaine quantité de

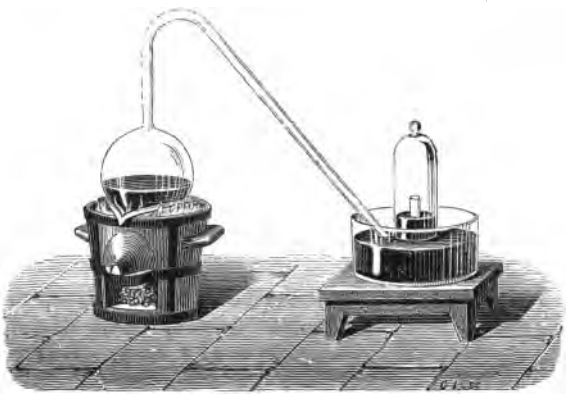


Fig. 111. — Expérience de Lavoisier, démontrant que l'air n'est pas un élément simple.

mercure, puis il le plaça sur un fourneau ; l'extrémité du col qui plongeait dans une cuve à mercure était recouverte avec une cloche graduée, en verre, dans laquelle se trouvait une certaine quantité d'air. Lavoisier avait donc emprisonné ainsi dans le ballon et dans la cloche un volume déterminé d'air en contact avec du mercure.

Cela fait, il chauffa le ballon jusqu'à ce que le mercure commençât à bouillir, et peu à peu il vit se former de petites paillettes rouges (oxyde de mercure) qui vinrent nager à la surface du métal; le nombre et la grosseur de ces paillettes allèrent en augmentant pendant sept à huit jours, puis leur formation parut s'arrêter; Lavoisier néanmoins continua de chauffer pendant huit jours encore avant de mettre fin à l'expérience, puis il laissa refroidir son appareil.

Il constata alors qu'après refroidissement le mercure montait dans la cloche de verre plus haut qu'avant de commencer l'expérience; le volume de l'air emprisonné avait donc diminué, et cette diminution fut reconnue être égale au cinquième environ du volume total de l'air primitif. Mais en même temps que le volume de l'air était devenu moindre, ses propriétés étaient devenues tout autres; une bougie enflammée que l'on y plongeait s'y éteignait immédiatement au lieu de continuer à brûler; le gaz restant présentait toutes les propriétés de l'azote.

Lavoisier avait recueilli avec soin les paillettes rouges formées à la surface du mercure; il les mit dans une petite cornue de verre munie d'un tube de dégagement, les chauffa et les vit disparaître peu à peu; à leur place il obtint du mercure qui se condensa contre les parois de la cornue et un gaz qui fut recueilli dans une éprouvette. Celui-ci différait de l'air par ses propriétés bien plus énergiques, il présentait toutes celles de l'oxygène, découvert peu auparavant par Scheele et Priestley. De plus son volume était précisément celui dont l'air primitif avait diminué.

Enfin, en mélangeant le gaz resté dans la cloche avec celui qui provenait de la décomposition des paillettes rouges, Lavoisier reproduisit l'air ordinaire avec toutes ses propriétés.

604. — L'air contient donc deux éléments : l'oxygène et l'azote; le premier lui donne la propriété d'entretenir la combustion et la vie des animaux (**602**), le second, sans modifier le résultat des combinaisons, tempère l'action de l'oxygène.

605. De la combustion dans l'air. — Nous avons dit à propos de l'oxygène que le mot *combustion*, pris dans un sens étroit, est synonyme de combinaison avec l'oxygène (**221, 222**), et nous avons distingué la *combustion vive*, de la *combustion lente*, cette dernière ne s'accompagnant jamais du dégagement notable de chaleur et de lumière qui caractérise les combustions vives. Or, celles-ci ne s'effectuent pas avec la même énergie dans l'oxygène ou dans l'air; au fond le phénomène est bien le même, puisqu'il s'agit toujours de la combinaison de l'oxygène avec un corps simple ou composé, mais dans l'oxygène pur la chaleur dégagée par la combustion ne sert qu'à échauffer la combinaison produite, tandis que dans l'air, cette chaleur contribue à échauffer en outre la grande quantité d'azote qui est mélangée à l'oxygène. Il en résulte que la masse à échauffer étant plus grande, la température produite par la même quantité de chaleur est plus petite, et par suite la combustion donne lieu à un phénomène moins rapide et moins brillant. Les combustions ordinaires, que nous modérons à volonté dans l'air, seraient à peu près impossibles à régler dans l'oxygène pur et deviendraient pour nous la source de grands dangers.

606. — On peut activer la combustion d'un corps dans l'air, en injectant avec un soufflet ou avec un ventilateur une certaine quantité de ce gaz sur le corps qui brûle, mais il faut bien prendre garde à ce que le courant d'air ainsi déterminé ne soit pas trop rapide, car alors il enlève en passant beaucoup de chaleur au corps qui se consume, le refroidit et l'éteint; nous avons vu en effet (**218, 219, 232, 372, 431, 441**) que, même dans l'oxygène pur, les corps ne brûlent avec combustion vive que s'ils ont été préalablement chauffés à un degré convenable.

607. Produits de la combustion. — Les corps qui brûlent

dans nos foyers sont en général des composés d'oxygène, d'hydrogène et de carbone qui se consument ou s'oxydent grâce à l'oxygène de l'air; leur hydrogène devient de l'eau, leur charbon de l'acide carbonique, et l'azote de l'air reste inaltéré. Les gaz qui se dégagent d'un foyer quelconque sont donc en majeure partie formés de *vapeur d'eau*, d'*azote* et d'*acide carbonique;* ils renferment toujours aussi une certaine quantité d'*oxyde de carbone* provenant de la décomposition partielle de l'acide carbonique par le charbon en excès (**380**).

Mais souvent il arrive que la flamme est fuligineuse, que la combustion est incomplète, qu'il se produit de la *fumée;* celle-ci n'est autre chose que les gaz que nous venons de nommer, entraînant avec eux du charbon en poussière très fine, ou noir de fumée (**138**); il n'y avait pas d'oxygène en quantité suffisante pour tout brûler, et comme en se combinant à de l'hydrogène pour faire de l'eau, 8 grammes d'oxygène dégagent plus de chaleur (34,5 calories) qu'ils n'en donnent en se combinant à du carbone pour faire de l'acide carbonique (24,2 calories), l'hydrogène brûle le premier, et le carbone reste en se déposant contre la paroi des cheminées ou des tuyaux de conduite, où il constitue la *suie*.

608. De la respiration. — La respiration des animaux est un phénomène de combustion lente; en effet, le *sang veineux* arrivant dans les poumons se trouve au contact de l'air atmosphérique qu'ils renferment, et à travers les parois des vaisseaux capillaires il se fait un échange gazeux : le sang veineux laisse dégager de l'acide carbonique et en même temps il dissout une certaine quantité d'oxygène. On constate facilement la présence de l'acide carbonique dans l'air exhalé par les poumons, en soufflant avec un tube de verre dans un vase contenant une dissolution limpide de chaux ou de baryte dans l'eau; l'air sortant des poumons donne en traversant cette liqueur un dépôt blanc de carbonate de chaux ou de carbonate de baryte, provenant de l'union de ces bases avec l'acide carbonique qu'il renferme.

Quant au sang chargé d'oxygène et redevenu rouge, ou *sang artériel*, il retourne au ventricule gauche du cœur, d'où il est lancé dans les artères qui le conduisent à toutes les parties du corps et dans les profondeurs des tissus. Son oxygène oxyde certains principes organiques, les transforme en eau et acide carbonique, et le sang, après avoir parcouru tout l'organisme, revient au cœur, chargé d'acide carbonique et impropre à entretenir la vie; mais il est ramené du ventricule droit aux poumons par les artères pulmonaires, et là, perdant son acide carbonique pour reprendre de l'oxygène, il se transforme en sang artériel; il retourne ensuite au ventricule gauche, d'où il va porter dans le torrent de la circulation l'oxygène nécessaire à l'entretien de la vie.

La combustion lente des substances organiques à l'intérieur du corps dégage nécessairement une certaine quantité de chaleur, c'est

elle qui chez chaque animal entretient les diverses parties du corps à une température constante, lorsque la respiration de l'animal considéré est très active; la température du corps est alors supérieure à celle du milieu ambiant (*animaux à sang chaud*). Si au contraire la respiration est peu active, la quantité de chaleur dégagée est faible et la température de l'animal suit à peu près les mêmes variations que celle du milieu dans lequel il est plongé (*animaux à sang froid*).

609. Composition de l'air. — L'expérience de Lavoisier ne se prête pas à des mesures assez précises pour donner rigoureusement les proportions d'oxygène et d'azote que l'air renferme; on peut déterminer ces proportions de deux manières différentes.

611. Composition en volume. — On met un certain volume d'air dans une éprouvette graduée placée sur le mercure, et dans celle-ci on introduit un bâton de phosphore humide assez long pour en occuper toute la longueur. Ce phosphore s'oxyde à la température ordinaire (**436**), forme de l'acide phosphoreux et de l'acide phosphorique qui se dissolvent dans l'eau qui mouille le bâton, et le mercure monte dans l'éprouvette pour s'arrêter au bout d'un certain temps; tout l'oxygène a alors disparu. A ce moment on retire le bâton de phosphore, on mesure le volume du gaz qui reste, et on en conclut celui de l'oxygène absorbé (*fig.* 112).

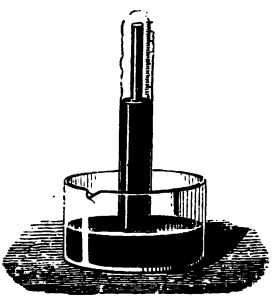


Fig. 112. — Analyse de l'air par le phosphore à froid.

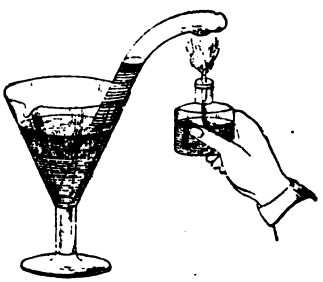


Fig. 113. — Analyse de l'air par le phosphore à chaud.

611. — Cette opération est longue surtout en hiver, et l'analyse se fait plus vite en chauffant le phosphore ; pour cela on mesure une certaine quantité d'air et on l'introduit dans une cloche courbe (*fig.* 113) reposant sur l'eau, puis on y fait passer un morceau de phosphore que l'on pousse avec un fil de fer jusqu'à ce qu'il arrive dans le petit renflement que présente la cloche. Cela fait, on retire le fil de fer et on chauffe doucement de manière à volatiliser l'eau qui mouille le phosphore; une fois cette eau évaporée, on chauffe vivement pour que la

vapeur de phosphore s'enflamme aussitôt qu'elle se forme, et l'on voit apparaître une flamme verte qui descend en quelques instants jusqu'au niveau de l'eau ; la réaction est alors terminée. On laisse refroidir, on transvase le résidu gazeux dans une éprouvette graduée pour en déterminer le volume, et on en déduit celui de l'oxygène disparu.

On trouve ainsi que dans 100 volumes d'air il y en a 21 d'oxygène et 79 d'azote.

612. Composition en poids. — Elle a été déterminée par MM. Dumas et Boussingault en faisant passer de l'air sur du cuivre porté au rouge; tout l'oxygène est absorbé en formant de l'oxyde de cuivre et il reste de l'azote pur.

L'appareil employé par ces savants est formé d'un tube de verre vert BB′ rempli de cuivre en tournure afin que ce métal offre une grande surface, et muni de deux robinets R, R′. Il communique d'un côté avec un grand ballon à robinet A, de l'autre avec une série de tubes contenant, les uns, C, D, de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique concentré pour absorber toute l'humidité contenue dans l'air, les autres, E, H, de la potasse destinée à retenir l'acide carbonique.

Pour faire une détermination, on commence par faire le vide dans

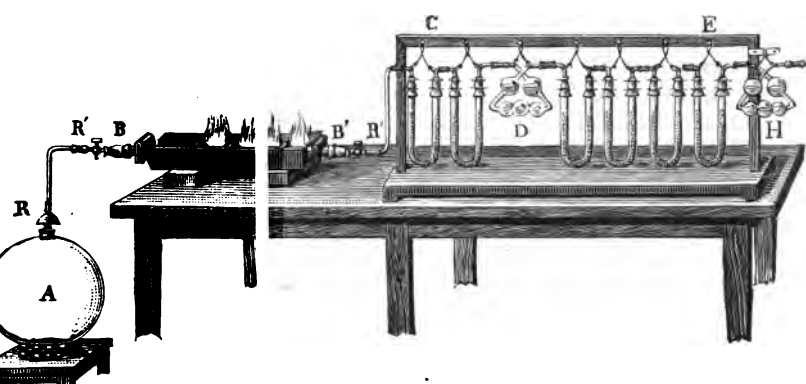


Fig. 114. — Appareil de MM. Dumas et Boussingault pour déterminer la composition de l'air en poids.

le tube à cuivre et on le pèse, soit P son poids; on fait ensuite le vide dans le grand ballon et on le pèse; soit P′ le sien; puis, les robinets demeurant fermés, on ajuste les différentes pièces de l'appareil (*fig.* 114) et on chauffe le tube à cuivre sur une grille jusqu'à ce que le métal soit porté au rouge. On ouvre alors lentement le premier robinet R′, l'air

arrive dans le tube vide où le cuivre s'empare de son oxygène pour former de l'oxyde de cuivre de sorte que le tube est bientôt plein d'azote; enfin on ouvre le deuxième robinet, puis très lentement celui du ballon, tout en réglant la vitesse de l'air à l'aide d'un tube à boules contenant de la potasse, et que les bulles d'air traversent avant d'arriver au tube à cuivre. Quand les bulles cessent de passer, la pression est redevenue dans tout l'appareil égale à la pression atmosphérique et l'opération est terminée. Il a passé dans le tube BB′ une certaine quantité d'air dont l'oxygène est maintenant combiné au cuivre, et dont l'azote remplit le tube et le ballon.

A ce moment on ferme tous les robinets, on laisse refroidir l'appareil, on le démonte et on en pèse les différentes parties. Le poids du ballon est devenu P'_1, et la différence $P'_1 - P_1$ représente le poids de l'azote qu'il renferme; d'autre part, le poids du tube BB′ plein d'azote est devenu P_1; après qu'on y a fait le vide, il ne pèse plus que P_2, la quantité $P_1 - P_2$ représente le poids de l'azote qu'il contient et $(P'_1 - P_1) + (P_1 - P_2)$ est celui de l'azote total qui remplit tout l'appareil.

Pour avoir le poids de l'oxygène, remarquons que le tube vide plein de cuivre pesait P, le tube vide plein de cuivre oxydé pèse P_1; donc le poids de l'oxygène est $P_1 - P$ et l'on peut comparer les poids de l'azote et de l'oxygène qui sont contenus dans l'air.

On trouve ainsi que sur 100 grammes de ce gaz il y a 23 grammes d'oxygène et 77 d'azote.

613. Autres substances contenues dans l'air. — 1. **Acide carbonique.** — En dehors de l'oxygène et de l'azote nous avons dit que l'air renferme toujours une certaine quantité d'acide carbonique; on s'en assure en abandonnant au contact de l'atmosphère une solution limpide de chaux ou de baryte qui ne tarde pas à se recouvrir d'une mince couche blanche formée par des petits cristaux de carbonate de chaux ou de carbonate de baryte. La quantité d'acide carbonique contenue dans l'air varie de 2 à 4 dix-millièmes, elle diminue légèrement à mesure que l'on s'élève, tandis que les proportions d'azote et d'oxygène restent sensiblement les mêmes à toutes les hauteurs. L'acide carbonique atmosphérique provient de plusieurs sources :

614. Causes qui tendent à introduire de l'acide carbonique dans l'atmosphère. — 1° La respiration des animaux (**602**); celle d'un homme produit en moyenne 22 litres d'acide carbonique par heure, c'est-à-dire 500 litres environ par jour.

2° Les combustions des matières qui servent au chauffage et à l'éclairage; M. Boussingault estime qu'à Paris la respiration des hommes et des animaux, et les diverses combustions, produisent par jour environ 3 millions de mètres cubes d'acide carbonique.

3° Un grand nombre de volcans déversent sans cesse de l'acide car-

bonique dans l'air, et de plus ce gaz se dégage aussi de certaines fissures du sol.

4° L'acide carbonique prend encore naissance dans les fermentations desquelles résultent le vin, le cidre, la bière ; il sort des cuves où l'on prépare ces liquides et, en vertu de son poids, tombe sur le sol de la chambre, où il s'amasse en couche plus ou moins épaisse, en déplaçant l'air plus léger que lui. Si cette couche a la hauteur d'un homme, celui qui entrera dans la chambre sera entièrement plongé dans l'acide carbonique et tombera asphyxié; on a eu souvent à déplorer des accidents de ce genre. Si la couche d'acide carbonique est assez mince pour que la tête d'un homme reste en dehors, celui-ci n'en éprouvera aucun mal, mais un enfant qui entrerait avec lui serait plongé tout entier dans le gaz à cause de sa petite taille, et par suite asphyxié.

C'est un phénomène tout semblable qui a lieu dans la célèbre *grotte du Chien*, sur les bords du lac d'Agnano près de Pouzzoles ; elle communique avec une crevasse du sol par laquelle de l'acide carbonique se dégage et se répand sur le sol de la grotte ; l'épaisseur de la couche est assez faible pour qu'un homme puisse entrer sans inconvénient dans la grotte, tandis qu'un chien, qui se trouve immergé tout entier dans l'acide carbonique, y tombe bientôt asphyxié.

615. — Lorsqu'une cave renferme un cuvier où des boissons fermentent, le meilleur moyen de savoir si l'on peut y entrer sans danger est d'y introduire au bout d'un long bâton une bougie allumée ; si elle s'y éteint, l'air est remplacé par de l'acide carbonique. On peut alors déterminer l'épaisseur de la couche d'acide carbonique, en promenant verticalement la bougie depuis le plancher jusqu'au plafond ; la hauteur à laquelle elle ne s'éteint plus indique la limite supérieure de cette couche. On se débarrassera de l'acide carbonique en déterminant dans la cave un fort courant d'air qui le chasse peu à peu.

616. Causes qui tendent à faire diminuer l'acide carbonique de l'atmosphère. — Malgré les nombreuses causes qui tendent à augmenter sans cesse la quantité d'acide carbonique contenu dans l'atmosphère, celle-ci ne varie pas sensiblement. C'est qu'il existe en effet des causes de disparition de cet acide.

1° La pluie en dissout une certaine quantité qu'elle apporte sur le sol et qui contribue à dissoudre des matières insolubles dans l'eau pure (carbonate de chaux, phosphate de chaux, silice, etc.), et nécessaires à l'entretien de la vie végétale.

2° La nutrition des plantes détruit des quantités énormes d'acide carbonique ; en effet, toutes leurs parties vertes exposées à la lumière solaire le décomposent, s'assimilent le carbone et mettent l'oxygène en liberté. On le démontre en plaçant une plante verte sous une cloche exposée au soleil, et contenant un mélange d'air et d'acide carbonique ; celui-ci disparaît peu à peu et est remplacé par de l'oxygène.

La respiration des plantes donne lieu au phénomène inverse, et comme celle des animaux, transforme de l'oxygène en acide carbonique; mais la quantité de cet acide produite par la respiration est de beaucoup inférieure à celle que la nutrition décompose, de sorte que grâce aux végétaux, la composition de l'atmosphère reste constante et propre au développement des êtres qui vivent à la surface de la terre.

617. Air confiné. — La composition de l'air qui est constante là où son renouvellement est possible, ne l'est pas dans une enceinte close, où sont enfermés des hommes ou des animaux. Nous avons dit en effet que dans 24 heures un homme dégage environ 500 litres d'acide carbonique, car l'air qui entre dans les poumons contient de 2 à 4 dix-millièmes de ce gaz, tandis qu'il en renferme 4 centièmes lorsqu'il en sort. La présence d'un foyer dans une pièce où la ventilation est insuffisante amène aussi dans l'air de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone, et le rend impropre à l'entretien de la vie.

Quand, par l'effet de la respiration, l'air renferme de 1 à 2 centièmes d'acide carbonique, on y éprouve un malaise prononcé, et son renouvellement devient indispensable. Pour que la respiration se prolonge sans difficulté dans une salle où de nombreuses personnes se trouvent rassemblées, il faut que la ventilation soit assez énergique pour y amener par homme et par heure 10 mètres cubes d'air extérieur environ.

618. — 2. **Eau.** — Il existe toujours de la vapeur d'eau dans l'atmosphère, et l'on s'en assure en plaçant dans l'air un vase rempli de glace sur lequel la vapeur atmosphérique se condense bientôt en une couche de rosée. La quantité de cette vapeur est très variable, et le rapport de sa pression à la tension maximum de la vapeur d'eau, dans les mêmes circonstances de température, constitue ce qu'on appelle l'*état hygrométrique* de l'air.

619. — 3. **Matières solides.** — Outre les substances que nous venons d'indiquer, l'air contient toujours en suspension une quantité de corpuscules très ténus et solides, que l'on aperçoit très bien quand un rayon de soleil entre par une ouverture étroite dans une chambre peu éclairée. Ce sont des poussières minérales, amorphes ou cristallisées (sulfate de soude, etc...), des brins de coton, des filaments de laine, des poils, etc...., enfin des spores et des germes d'êtres vivants. Ce sont ces derniers qui, lorsqu'ils rencontrent des circonstances favorables à leur développement, donnent naissance à des moisissures et à de très nombreuses fermentations, phénomènes qui, avant les découvertes de M. Pasteur, étaient attribués par certains savants aux *générations spontanées*.

620. — L'air contenant de l'azote et de l'oxygène, il est possible d'en extraire ces deux gaz à l'état de pureté.

621. *Préparation de l'azote.* — On prend une rondelle de liège que

l'on place sur l'eau et qui supporte une coupelle de terre contenant un fragment de phosphore; on allume celui-ci, puis on couvre le tout avec une grande cloche de verre remplie d'air. Le phosphore brûle aux dépens de l'oxygène de cet air, la cloche se remplit d'une fumée blanche d'acide phosphorique, et bientôt la combustion s'arrête. Peu à peu l'acide phosphorique disparaît en se dissolvant dans l'eau, celle-ci monte dans la cloche à mesure qu'elle se refroidit et il reste de l'azote (*fig.* 115).

Fig. 115. — Extraction de l'azote de l'air à l'aide du phosphore.

622. — Ce gaz est impur parce qu'outre l'acide carbonique que l'air renfermait, il contient un peu d'oxygène, du à ce que le phosphore s'éteint alors qu'il reste encore des traces de ce gaz; aussi l'on opère le plus souvent de la manière suivante, en profitant de la facile oxydation du cuivre, qui a permis à MM. Dumas et Boussingault de faire l'analyse de l'air (**613**).

On remplit un tube de verre (*fig.* 116) avec de la tournure de cuivre et on le fait communiquer d'un côté avec un tube à dégagement qui se rend dans une éprouvette pleine d'eau, de l'autre avec un tube à boules renfermant de la potasse et relié lui-même à un grand flacon bitubulé plein d'air. On commence par porter le cuivre au rouge sombre à l'aide d'une grille, puis on fait couler lentement de l'eau dans un tube à entonnoir adapté à l'une des tubulures du réservoir d'air; l'eau déplaçant ce gaz, le repousse dans le tube à potasse qui retient son acide carbonique à l'état de carbonate; de là il va dans le tube à cuivre, où son oxygène reste à l'état d'oxyde de cuivre ; l'azote pur qui se dégage est recueilli sur l'eau dans des éprouvettes.

On remplace avantageusement le grand flacon bitubulé par un réservoir d'air comprimé que l'on adapte directement au tube à boules au moyen d'un caoutchouc; il suffit d'ouvrir un robinet pour déterminer le passage de l'air dans les tubes, et par suite le dégagement de l'azote qui en provient.

623. *Extraction de l'oxygène de l'air.* — Plusieurs procédés ont été proposés; le plus simple est celui de M. Boussingault.

La baryte légèrement chauffée dans l'oxygène s'y combine pour donner du bioxyde de baryum :

$$BaO + O = BaO^2 + 6 \text{ calories}$$

mais ce bioxyde, formé avec un faible dégagement de chaleur, se décompose en baryte et oxygène quand on le chauffe un peu fortement. C'est cette propriété que l'on met à profit pour retirer l'oxygène de l'air.

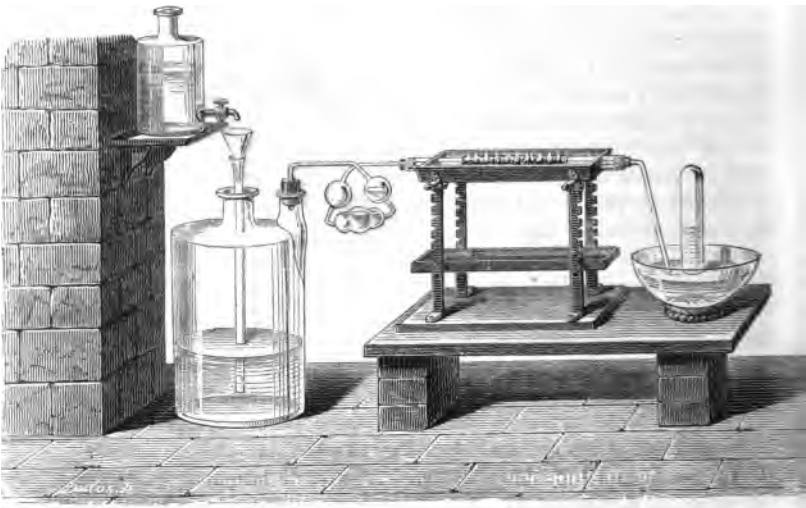


Fig. 116. — Extraction de l'azote de l'air à l'aide du cuivre.

Pour cela faire, on remplit de baryte en fragments un tube de porcelaine placé dans un fourneau à réverbère, et on commence par le porter seulement au rouge sombre, tout en faisant passer lentement à son intérieur un courant d'air bien sec; la baryte se combine avec l'oxygène et devient bioxyde de baryum. Ce composé possède déjà à cette température une tension de dissociation sensible, de sorte que si, arrêtant le courant d'air, on faisait le vide dans le tube, la tension de dissociation du bioxyde ne pourrait; s'établir; puisqu'on enlève l'oxygène à mesure qu'il se forme, ce gaz se dégagerait entièrement, et le bioxyde redeviendrait baryte.

On évite facilement l'emploi du vide. Aussitôt le bioxyde produit, on ferme un robinet qui supprime l'arrivée de l'air dans le tube et on chauffe celui-ci au rouge vif; comme à cette température la tension de dissociation du bioxyde est supérieure à la pression atmosphérique, il se décompose totalement, l'oxygène se dégage et on le recueille dans des éprouvettes. Il suffit alors de laisser la température descendre jusqu'au rouge sombre, pour qu'en faisant passer de nou-

veau le courant d'air, la baryte en réabsorbe l'oxygène et redevienne bioxyde capable d'en dégager au rouge vif. Ce procédé permet, on le voit, de retirer directement l'oxygène de l'air.

2. — EAUX NATURELLES.

624. — L'eau que l'on trouve à la surface de la terre n'est jamais pure; comme elle a la propriété de dissoudre presque tous les corps, elle est saturée des gaz qu'elle rencontre dans l'atmosphère, et, d'autre part, dans son contact plus ou moins prolongé avec le sol, elle a dissous une partie des substances solides qui le constituent.

625. Gaz dissous dans l'eau. — Pour rechercher les gaz dissous dans une eau naturelle, on en remplit un ballon d'environ 2 litres, on le bouche avec un bon bouchon de liège muni d'un tube abducteur également rempli d'eau, on le pose sur un fourneau, et l'on fait arriver l'extrémité du tube abducteur sous une éprouvette remplie de mercure (*fig.* 117); on chauffe alors le ballon doucement d'abord, puis

Fig. 117. — Extraction des gaz dissous dans l'eau.

jusqu'à faire bouillir l'eau qu'il contient; comme les gaz sont moins solubles à chaud qu'à froid (**27**), on voit, à mesure que la température s'élève, des bulles gazeuses se dégager et se réunir dans l'éprouvette.

On trouve ainsi qu'un litre d'eau potable ordinaire dégage en moyenne 50 centimètres cubes d'un gaz formé par un mélange d'environ 25 centimètres cubes d'acide carbonique, 8 d'oxygène et 17 d'azote; l'acide carbonique, qui est le plus soluble des trois, s'y trouve en plus grande proportion, quoiqu'il ne forme qu'une très minime partie de

l'atmosphère. Quant aux deux autres, les quantités que l'on en trouve sont entre elles dans le même rapport que 8 et 17; or $\frac{8}{17}=\frac{32}{68}$, et comme $32+68=100$, on voit qu'abstraction faite de l'acide carbonique, il y a dans l'air dissous 32 centièmes d'oxygène et 68 centièmes d'azote. Ce fait pouvait être prévu, il sert à établir que dans l'air ces deux gaz sont mélangés et non pas combinés.

En effet, quand on met un liquide en contact avec un mélange de plusieurs gaz, les lois de la solubilité nous apprennent que chacun d'eux se dissout comme s'il était seul, avec la pression qu'il possède dans le mélange. Or, si nous mettons de l'eau en présence d'un mélange d'oxygène et d'azote renfermant, comme l'air, environ $\frac{4}{5}$ d'azote et $\frac{1}{5}$ d'oxygène, l'azote se dissoudra comme s'il était seul, mais à une pression de $\frac{4}{5}$ d'atmosphère, et l'oxygène comme s'il était seul aussi, mais sous la pression de $\frac{1}{5}$ d'atmosphère; or, comme on sait, d'autre part, que l'eau dissout par litre 20^{cc} ou 0,020 de son volume d'azote à la pression de l'atmosphère, et 41^{cc} ou 0,041 de son volume d'oxygène à cette même pression, les quantités de ces gaz dissoutes au contact du mélange seront donc :

$$\text{Oxygène. .}\quad 0{,}041\times\frac{1}{5}=0{,}008^{cc};\qquad \text{Azote . .}\quad 0{,}020\times\frac{4}{5}=0{,}016^{cc}$$

ce qui fait en centièmes : 33 d'oxygène et 67 d'azote; ce sont précisément les proportions qu'on trouve dans les eaux naturelles, l'air s'est donc bien comporté comme un simple mélange.

626. Matières solides. — L'eau de pluie, n'ayant été en rapport qu'avec l'atmosphère, ne renferme guère que des matières gazeuses, mais il n'en est pas de même des eaux des fleuves, rivières, sources, puits, etc., qui ont été en contact avec le sol. Celles-ci ont dissous une proportion plus ou moins grande de matières solides, variable avec la nature des terrains qu'elles ont traversés. Si, en effet, on évapore une certaine quantité de ces eaux dans une capsule de porcelaine, on obtient un résidu terreux, contenant surtout du *sulfate de chaux*, du *carbonate de chaux*, du *chlorure de sodium* (sel marin) et de la *silice*.

627. — Le *carbonate de chaux*, insoluble dans l'eau, ne s'y trouve dissous qu'à la faveur de l'acide carbonique qu'elle renferme et qui forme avec lui du bicarbonate soluble; si donc on fait disparaître cet acide carbonique, le carbonate de chaux redeviendra insoluble et devra

se précipiter. Il suffit en effet de faire bouillir l'eau pour que le gaz acide carbonique se dégage, et si elle contient du carbonate de chaux, celui-ci se dépose et la rend trouble.

On peut reconnaître la présence du carbonate de chaux sans faire bouillir l'eau, grâce à une réaction particulière; si l'on verse dans cette eau quelques gouttes de teinture alcoolique de campêche (infusion de bois de Campêche dans l'alcool), cette teinture, qui est jaune, se colore en violet foncé quand l'eau renferme beaucoup de carbonate de chaux; en rose lorsqu'elle n'en contient que des traces.

628. — Le *sulfate de chaux* est plus soluble dans l'eau que le carbonate; dès qu'une eau en renferme plus de 2 décigrammes par litre, elle devient indigeste, rend durs les légumes que l'on y fait cuire, et quand on y verse quelques gouttes d'une dissolution alcoolique ou aqueuse de savon, elle le précipite en grumeaux. Les eaux chargées de sulfate de chaux, ou *eaux séléniteuses*, se reconnaissent avec un sel de baryte qui, versé dans ces eaux, y donne un précipité blanc de sulfate de baryte, insoluble dans les acides (**576**).

629. — Le *chlorure de sodium* se reconnaît en versant de l'azotate d'argent dans l'eau à essayer; si elle renferme un chlorure, il se formera un précipité blanc de chlorure d'argent insoluble dans l'eau (**279**), et ayant l'aspect du lait caillé. Ce chlorure d'argent est insoluble dans les acides, mais il se dissout dans l'ammoniaque en se combinant avec elle.

630. Matières organiques. — L'eau qui a séjourné au contact de bois, de feuilles, etc., contient des matières organiques en dissolution; on les reconnaît en ajoutant à l'eau quelques gouttes d'une solution de chlorure d'or qui la colore en jaune, puis en la faisant bouillir. elle renferme des substances organiques, celles-ci décomposent le chlorure d'or, et donnent un dépôt d'or métallique très divisé qui colore la liqueur en violet.

631. Eaux potables. — Une *eau potable* est celle qui peut, sans nconvénients, servir de boisson journalière; elle doit être fraîche, limpide, incolore, sans odeur, et d'un goût agréable; elle doit renfermer des matières minérales dissoutes (carbonate de chaux, sulfate de chaux, silice, chlorure de sodium), mais en très petite quantité. 1 litre d'eau qu'on évapore à sec ne doit pas laisser plus de 50 centigrammes de résidu; ces matières solides sont indispensables à l'alimentation et concourent au développement des os.

Une eau potable doit être aérée, c'est-à-dire contenir en dissolution les gaz de l'air, sans quoi elle est fade, lourde et indigeste; elle doit cuire facilement les légumes et ne pas précipiter le savon en grumeaux, or ceci n'a lieu que lorsqu'un litre ne renferme pas plus de 10 centigrammes de sulfate de chaux.

Enfin une eau potable ne doit pas contenir de substances organi

ques. Celles qui en sont chargées se corrompent en effet facilement, sont privées d'oxygène, qui est absorbé par la combustion lente de ces matières, et sont éminemment malsaines; toutefois, quand une eau ne renferme que peu de matières organiques, on peut la rendre potable en la filtrant sur du charbon qui retient ces dernières.

632. — En définitive, on reconnaît qu'une eau est potable à l'aide des essais suivants :

1° On y verse quelques gouttes de solution alcoolique de campêche : si elle prend une couleur bleu améthyste faible, l'eau ne renferme que peu de carbonate de chaux, elle est potable; si elle se colore en violet foncé, elle contient beaucoup de carbonate et ne l'est pas.

2° On y verse quelques gouttes de teinture alcoolique de savon (un gramme de savon de Marseille dissous dans 160 grammes d'alcool à 90°). Si la liqueur devient légèrement laiteuse, l'eau est potable; s'il se forme des grumeaux, elle est trop fortement chargée de sels de chaux.

3° On y verse quelques gouttes de chlorure d'or et on la fait bouillir; si la liqueur reste jaune, l'eau est potable, si elle se décolore en donnant un dépôt violet, elle ne l'est pas; dans ce dernier cas, elle est d'autant plus malsaine que le dépôt violet est plus abondant.

633. Eaux minérales. — Certaines sources contiennent des quantités parfois considérables de matières salines dissoutes; on leur donne le nom d'*eaux minérales* et elles sont très employées en médecine. Les unes ont une température supérieure à 20°, elles sont dites *eaux thermales;* les autres sont froides.

On classe les eaux minérales en divers groupes, suivant la principale matière dissoute qu'elles renferment.

Les *eaux alcalines* sont celles qui renferment du bicarbonate de soude (Vichy, Ems, Vals).

Les *eaux sulfureuses* contiennent de l'acide sulfhydrique, du sulfure de sodium ou de calcium (Barèges, Enghien, Eaux-Bonnes).

Les *eaux ferrugineuses* ont la saveur astringente de l'encre; elles renferment du fer à l'état de bicarbonate (Orezza, Spa), ou de sulfate (eaux de Passy).

Les *eaux salines* contiennent du sulfate de magnésie (Pullna, Epsom, Sedlitz), du sulfate de soude (Carlsbad), ou du chlorure de sodium. Les plus importantes de ces dernières sont les eaux des mers.

L'*eau de mer* contient par litre de 35 à 45 grammes environ de matières salines dont la plus abondante est le chlorure de sodium ou sel marin qui la rend fortement salée; le chlorure de magnésium la rend amère; on y trouve encore, en quantité moindre, un grand nombre d'autres sels. L'eau de la Méditerranée, par exemple, a une densité égale à 1,029 et un litre renferme :

	Gr.		Gr.
Chlorure de sodium.	29,4	Sulfate de magnésie.	2,5
— de potassium.	0,5	— de chaux.	1,4
— de magnésium. . . .	3,2	Bromure de sodium	0,6
— de calcium.	6,1	Carbonate de chaux, iodures, etc.	0,2

3. — COMBUSTIBLES MINÉRAUX.

CHARBONS NATURELS.

634. — On donne le nom de *charbons naturels* à des substances très riches en carbone qu'on trouve dans le sein de la terre, en couches plus ou moins puissantes, dans les terrains dits *carbonifères*. Ces matières renferment, outre le carbone, une certaine quantité d'hydrogène et de substances minérales; ces dernières constituent les *cendres* qui restent quand on a brûlé la matière charbonneuse dans un excès d'oxygène ou d'air; elles sont formées surtout par des carbonates, des sulfates, des phosphates, des silicates de diverses bases dont les plus importantes sont : la potasse, la chaux, la magnésie, etc. On distingue plusieurs espèces de charbons naturels.

635. Anthracite. — Substance compacte et dure, d'un noir brillant; elle renferme de 90 à 92 centièmes de carbone; le reste est formé principalement de silice, alumine et oxyde de fer; sa densité est 2 environ.

En raison de sa compacité l'anthracite ne brûle que difficilement et à une température élevée, mais comme il est très riche en carbone, il dégage une grande quantité de chaleur, aussi l'emploie-t-on en métallurgie.

On le trouve dans des terrains antérieurs au terrain carbonifère, en France près d'Angers, en Angleterre, et aux États-Unis (Connecticut Massachusetts).

636. Houille. — La *houille* ou *charbon de terre* est, aussi bien que l'anthracite, un produit résultant de l'altération lente de matières végétales, comme le prouvent les très nombreux débris de feuilles, de tiges et de fruits parfaitement conservés, que l'on y rencontre. La houille est une substance moins compacte que l'anthracite, et souvent formée de feuillets superposés plus ou moins épais; elle est d'un noir brillant et sa densité varie de 1,2 à 1,6.

La houille est bien moins riche en carbone que l'anthracite : elle n'en renferme que de 75 à 88 centièmes, et le reste est formé de matières étrangères. Soumise à l'action de la chaleur, elle devient plus ou moins pâteuse, plus ou moins boursouflée; chauffée dans une cornue, elle dégage des gaz (gaz d'éclairage), puis des produits liquides dans lesquels on trouve de l'eau, de l'ammoniaque, et des goudrons (ces der-

niers sont eux-mêmes des mélanges de carbures d'hydrogène et de composés ternaires d'oxygène, d'hydrogène et d'azote); enfin il reste une matière riche en charbon (*coke*), et renfermant toutes les substances minérales que la houille contenait.

637. — Certaines houilles se ramollissent beaucoup quand on les chauffe et deviennent pâteuses en se boursouflant énormément; elles brûlent avec une flamme longue et fuligineuse, d'où leur nom de *houilles à longue flamme*, *houilles grasses*, ou *houilles maréchales;* on les emploie pour le travail de la forge (houilles de Saint-Étienne, de Mons). 1 kilogramme de cette houille peut dégager en brûlant jusqu'à 8,6 calories (1 kilogramme de carbone pur, devenant acide carbonique en dégagerait 8,1).

D'autres houilles brûlent sans se ramollir et sans se boursoufler, avec une flamme courte; on les nomme *houilles sèches* ou *houilles maigres* (houille de Blanzy); 1 kilogramme de ces houilles dégage environ 7,3 calories en brûlant.

638. — La houille, moins riche en carbone que l'anthracite et contenant davantage de cendres, est un moins bon combustible; elle donne moins de chaleur en brûlant, puisqu'elle contient moins de carbone, et une partie de la chaleur dégagée est employée à échauffer les cendres.

La houille se trouve dans les terrains *houillers* ou *carbonifères*, en lits superposés présentant parfois une épaisseur considérable, et que l'on exploite en y creusant des galeries auxquelles des puits donnent accès. Les fissures qui sillonnent les parois des galeries laissent fréquemment dégager du protocarbure d'hydrogène, ou formène (**639**), et celui-ci, en se mélangeant à l'air chargé de poussières de charbon, constitue un mélange détonant, le *grisou*, qui lorsqu'il vient à prendre feu au contact d'un corps enflammé, détone, et cause dans les mines les plus terribles accidents. On évite, au moins en partie, les explosions du grisou, avec la lampe des mineurs (**670**).

639. Lignites. — Les lignites sont encore des produits de transformation lente des végétaux, mais moins anciens que la houille, ils conservent souvent la forme et la structure des plantes qui leur ont donné naissance. Certaines variétés, qui proviennent de grands arbres, sont noires et assez dures pour pouvoir prendre un beau poli; on leur donne le nom de *jais*, et on les emploie à faire des bijoux de deuil.

Les lignites sont bien moins riches en carbone que la houille; ils brûlent avec une flamme longue et fuligineuse, en répandant une odeur désagréable due aux produits de leur décomposition, produits qui échappent en partie à la combustion.

CHARBONS ARTIFICIELS.

640. Coke. — Le *coke* est le résultat définitif de la distillation de la houille en vase clos (**637**), et il représente environ les 60 centièmes

de son poids. Il brûle en laissant beaucoup de cendres, car il contient toutes les matières minérales de la houille employée : ainsi par exemple, une houille qui donne 7 centièmes de cendres fournira un coke en renfermant 12 pour 100 environ.

L'aspect du coke varie avec la nature de la houille employée à le produire, et avec la manière dont la distillation a été conduite. Quand on se sert de houilles sèches qui ne se ramollissent pas, il garde l'aspect et la forme de la substance employée. Les houilles grasses rapidement chauffées donnent un coke volumineux, en masses caverneuses et légères; le coke qu'elles laissent est au contraire en blocs compacts quand on les calcine très lentement.

Le coke est un charbon gris, métallique, dur, plus ou moins compact, comme on vient de l'expliquer; il s'allume difficilement, mais sous l'influence d'un courant d'air actif, il dégage une grande quantité de chaleur, puisqu'il contient au moins 88 pour 100 de carbone, capable de devenir acide carbonique.

641. Charbon de bois. — Le charbon de bois est le résidu de la combustion incomplète du bois, ou de sa distillation en vase clos; il contient donc, outre du carbone, toutes les substances minérales que le bois renferme, et qui restent sous forme de cendres quand on le brûle totalement au contact de l'oxygène ou de l'air en excès; il retient toujours aussi un peu d'hydrogène.

Le bois est une substance organisée qui renferme en grande quantité du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène; quand on le chauffe il se décompose, et laisse dégager de l'eau, ainsi que des composés ternaires de charbon, hydrogène et oxygène; il reste un charbon impur qui représente à peu près les 27 centièmes du bois employé.

642. — Le charbon de bois préparé à basse température (vers 400°) contient encore des composés hydrogénés très faciles à brûler avec grand dégagement de chaleur. Il est mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité, mais il s'enflamme facilement, ce qui tient à ce que, conduisant mal la chaleur, celle qu'on lui fournit se concentre aux points directement chauffés, et suffit pour les porter au rouge.

643. — Le charbon préparé à température élevée (de 1200 à 1500°) conduit bien mieux que le précédent la chaleur et l'électricité, ce qui explique l'emploi de la braise de boulanger pour environner les conducteurs de paratonnerres dans les points que l'on veut mettre en communication avec le sol; mais il est plus difficile à enflammer, car la chaleur directement appliquée en quelques-uns de ses points se répartit dans toute la masse grâce à sa conductibilité et n'est pas suffisante pour la porter à l'incandescence, ce qui arriverait aux points directement chauffés, si elle y restait tout entière comme dans les charbons mauvais conducteurs.

644. — Les charbons de bois ont à peu près tous la même composi-

tion, et à poids égal ils dégagent en brûlant la même quantité de chaleur.

645. — Le bois se décomposant sans fondre, le charbon qui en provient garde la forme et la structure du végétal qui a servi à le produire; il est toujours poreux, et d'autant plus que le bois employé est plus léger. Il doit à cette porosité la propriété que nous avons déjà signalée (**288, 314**) d'absorber les gaz en quantité plus ou moins grande; c'est ainsi que 1 centimètre cube de charbon de bois absorbe :

90cc	de gaz ammoniac,	35cc	d'acide carbonique,
85	d'acide chlorhydrique,	9	d'oxygène,
65	— sulfureux,	7	d'azote,
55	— sulfhydrique,	1,8	d'hydrogène.

Ces gaz se dégagent d'ailleurs quand on place le charbon dans le vide ou lorsque on le chauffe à l'abri de l'air.

C'est cette qualité absorbante du charbon qui le fait employer pour filtrer les eaux impures contenant, par exemple, des gaz provenant de la décomposition de matières organiques. Non seulement dans ce cas le charbon s'empare des gaz, mais il retient aussi les matières organiques et colorantes, et cela d'autant mieux qu'il est plus poreux.

646. Préparation du charbon de bois. — 1° **Procédé des meules.** — On dispose verticalement quelques bûches sur une surface bien plane, et on forme autour d'elles une couche circulaire avec des morceaux de bois de 35 centimètres de long environ, que l'on appuie verticalement les uns contre les autres en les serrant le plus possible; au-dessus de cette couche on en place une seconde pareille, mais de diamètre un peu moindre, puis une troisième et ainsi de suite, de façon à constituer une meule arrondie (*fig.* 118) de 2 à 5 mètres de haut. On la couvre avec des débris de bois, des feuilles, de la mousse, etc., puis avec un enduit de terre dans lequel on ménage par en bas des trous ou *évents*.

Cela fait, on enlève les bûches centrales de manière à obtenir une cheminée qui communique avec les évents: on y jette des brins de bois enflammés qui communiquent le feu à la masse, puis quand la combustion est bien établie, on remplit la cheminée avec du bois et on la bouche à la partie supérieure; en même temps on ouvre quelques trous dans le haut de la couche de terre pour permettre aux produits gazeux de la combustion de s'échapper. La fumée qui se dégage est d'abord noire; mais elle devient bientôt bleu clair et transparente, et cela signifie que la carbonisation est terminée au voisinage des évents supérieurs; on les bouche alors, on en ouvre d'autres à 30 centimètres environ au-dessous de ceux-là, et on continue ainsi en fermant successivement les évents et en ouvrant de nouveaux au-dessous, jusqu'à ce qu'on soit arrivé au niveau du sol. A ce moment on bouche tous les trous, on recouvre la meule d'une couche de terre humide et on

la laisse refroidir, puis on la démonte et on sépare le charbon bien calciné des portions incomplètement carbonisées ou *fumerons;* ceux-ci ont une couleur terne, résistent à la rupture et donnent de la fumée quand on les brûle; le charbon bien cuit, au contraire, est dur, sonore, compact, à cassure brillante, et sa combustion a lieu sans fumée.

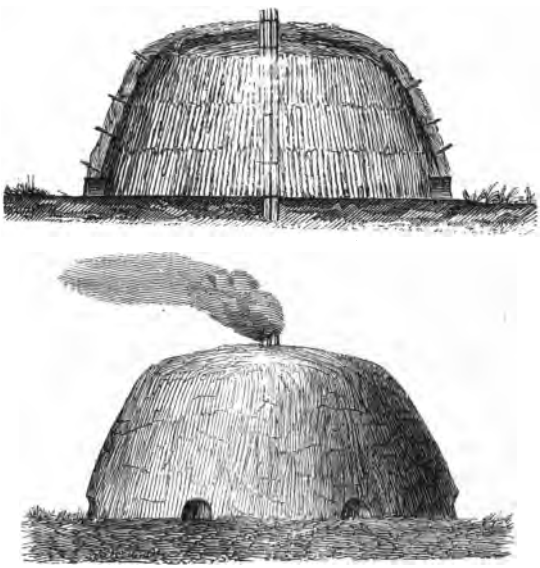


Fig. 118. — Préparation du charbon de bois par le procédé des meules.

Le procédé des meules, rapide et peu coûteux, donne en charbon 17 à 18 centièmes tout au plus du poids du bois employé, et il laisse perdre dans l'atmosphère tous les produits volatils de sa décomposition.

647. 2° Distillation du bois. — Le bois est placé dans de grandes cornues cylindriqnes en tôle qui peuvent en contenir jusqu'à 5 stères, et dont le col communique avec des réservoirs destinés à recueillir les produits liquides de la distillation (vinaigre de bois, goudrons, etc.); quand celle-ci est terminée, il reste environ 28 pour 100 de charbon, mais il a fallu brûler 13 parties de bois pour en distiller 100. Le procédé de distillation rend donc plus de charbon que celui des meules, ut il est plus coûteux, mais les produits volatils recueillis se vendent à en prix plus ou moins élevé, et servent à couvrir les frais de la distillation.

648. Noir animal. — Le charbon poreux capable de retenir les gaz (**646**) est susceptible aussi d'absorber et de condenser dans ses pores les matières organiques et en particulier les substances colorantes. Cette propriété est d'autant plus caractérisée que le charbon est plus divisé, elle se trouve portée au plus haut degré dans le *noir animal.*

Nous savons que les os des animaux contiennent environ 30 pour 100 de leur poids de substances organiques qui brûlent et disparaissent quand on les calcine à l'air libre, en laissant un résidu blanc de matière minérale (**592**). Mais si on chauffe les os en vase clos, ils subiront comme le bois une sorte de distillation, on obtiendra un dégagement de gaz, et il restera un mélange de charbon et de matières minérales qui constitue le *noir animal.*

Le noir animal est un produit noir conservant la forme des os et formé par leur portion minérale, revêtue de charbon très divisé qui représente de 10 à 12 centièmes du poids total de la matière. Il absorbe avec une grande énergie les substances colorantes; ainsi, quand on en agite avec un liquide coloré tel que le vin, la teinture de tournesol, etc., et qu'on filtre le mélange, la liqueur qui passe est incolore. Cette propriété est utilisée dans l'industrie pour décolorer les jus sucrés qu'on extrait des betteraves et des cannes à sucre.

Le noir qui a servi pendant quelque temps à absorber des matières colorantes en est comme saturé et a perdu sa propriété. On la lui rend en le lavant bien, puis le calcinant en vase clos; cette opération, détruisant les substances étrangères, rend au noir toutes ses qualités; on dit alors qu'il est *revivifié.*

649. Préparation du noir animal. — Les os concassés sont introduits dans des marmites de fonte disposées de telle sorte que le fond de l'une serve de couvercle à celle qui est placée au-dessous. On superpose un certain nombre de ces marmites, dont la dernière est fermée seule par un couvercle spécial, on range les piles ainsi formées dans un four, les unes à côté des autres, et on chauffe graduellement. Les os des marmites inférieures se décomposent et les gaz combustibles qui s'en échappent s'enflamment et chauffent les marmites placées immédiatement au-dessus; les os que celles-ci renferment se décomposent à leur tour en donnant des produits gazeux qui chauffent en brûlant les marmites de la troisième couche, et ainsi de suite de proche en proche. Quand l'opération est terminée, on laisse refroidir le système, puis on retire le contenu des marmites, on le broie sous des meules et on le passe au tamis, de manière à séparer le noir en petits fragments ou *noir en grains*, du noir en poussière ou *noir fin.* Ces deux espèces de noir sont employées toutes deux dans la décoloration des sirops de sucre, mais dans des circonstances différentes.

4. — DU GAZ D'ÉCLAIRAGE.

650. Gaz d'éclairage. — On appelle ainsi un mélange gazeux que l'on obtient par la distillation de la houille en vase clos; il se produit dans cette opération de l'hydrogène libre et des carbures d'hydrogène nombreux aux dépens de l'hydrogène que la houille renferme; de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone aux dépens de l'oxygène qu'elle contient; de l'azote, et quelques composés sulfurés parmi lesquels l'acide sulfhydrique; ces derniers proviennent de ce que le plus souvent la houille renferme de petites quantités de sulfure de fer (pyrite de fer), que l'on voit former à son intérieur des veines brillantes d'un jaune de laiton. Voici la composition d'un gaz d'éclairage de bonne qualité :

Hydrogène	45,6
Formène	35,0
Carbures d'hydrogène divers	6,5
Oxyde de carbone	6,6
Acide carbonique	3,6
Azote	2,4
Acide sulfhydrique	0,3
	100,0

651. Préparation du gaz d'éclairage. — La distillation de la houille s'effectue dans de grandes cornues hémicylindriques A, en terre réfractaire ou en fonte; elles sont munies à leur partie antérieure ouverte, d'une armature de fer B fixée contre les parois à l'aide de pinces courbes munies de vis; cette armature porte un tube de dégagement E, et elle peut être fermée par une plaque de fer mobile C (*fig.* 119).

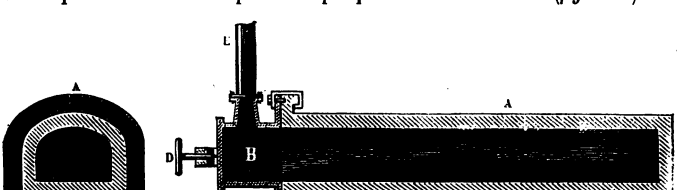


Fig. 119. — Cornue avec son armature, pour la distillation de la houille.

Pour faire une distillation, on commence par enlever cette plaque, puis on introduit dans la cornue 100 kilogrammes environ de houille, qui ne doivent occuper que la moitié de sa capacité à cause de l'augmentation de volume que la houille éprouve en se gonflant sous l'action de la chaleur; on place plusieurs cornues semblables côte à côte dans

un même fourneau, et les armatures étant refermées par leur plaque de fer, on chauffe le four doucement d'abord, puis de plus en plus jusqu'à ce que la température atteigne le rouge cerise qu'on maintient pendant 4 heures. Au commencement de l'opération il se dégage un gaz riche en éthylène (C^4H^4), puis, quand la température s'élève, le mélange est formé presque exclusivement de formène (C^2H^4), d'hydrogène et d'oxyde de carbone; à la fin, le formène disparaît presque entièrement.

Le gaz ne peut pas être employé au moment où il sort des cornues, il est chargé de vapeurs carburées qui en rendraient la flamme fumeuse; son odeur est très désagréable à cause de l'acide sulfhydrique et des carbures d'hydrogène qu'il contient, et comme une partie de ceux-ci se condensent quand la température du gaz s'abaisse, ils obstrueraient les tuyaux de conduite. Il faut lui enlever d'abord les produits condensables, et ensuite ceux qui diminuent son pouvoir éclairant ou qui sont des substances vénéneuses, telles que l'acide sulfhydrique, par exemple.

652. Epuration physique du gaz. — Au sortir des cornues C, le

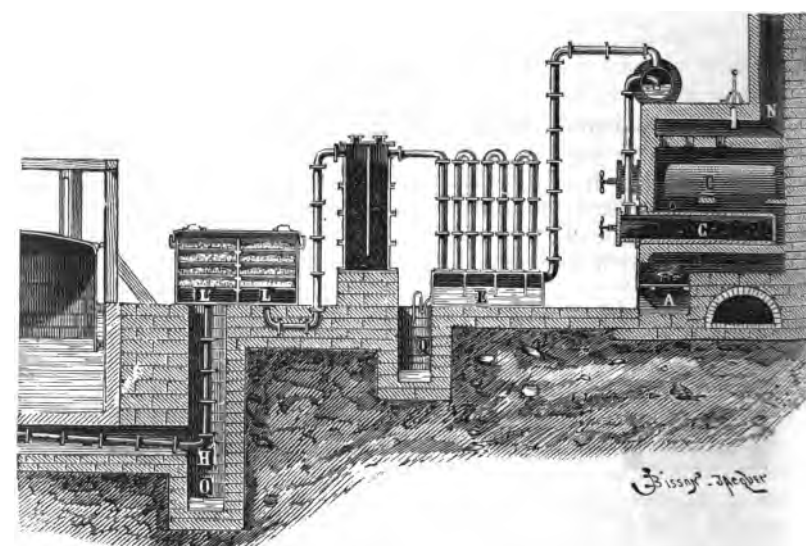


Fig. 120. — Ensemble des appareils destinés à la fabrication et à l'épuration du gaz d'éclairage.

gaz arrive dans un cylindre horizontal D à moitié rempli d'eau, le *barillet* (*fig.* 120), où il abandonne ses parties les moins volatiles; de là il passe

dans le *condenseur*, système de larges tubes de fonte en U refroidis par l'air extérieur, où il laisse de la vapeur d'eau, des produits huileux, des goudrons, des sels ammoniacaux, etc.; chaque tube en U communique par un tuyau fixé à sa partie inférieure avec un réservoir E dans lequel vont se réunir tous les produits condensés. Enfin, au sortir de ces tuyaux, le gaz se rend dans un grand cylindre de tôle rempli de coke, à travers lequel il filtre en se dépouillant encore de quelques produits huileux et de sels ammoniacaux. Son *épuration physique* est alors terminée, et il ne reste qu'à lui enlever l'acide sulfhydrique et les composés ammoniacaux très volatils (sulfhydrate d'ammoniaque, etc.).

653. Épuration chimique du gaz. — On le dirige, à cet effet, dans de grandes caisses LL' contenant des claies superposées couvertes par un mélange de chaux, de sulfate de chaux et de sesquioxyde de fer hydraté[1]. Ce dernier décompose l'acide sulfhydrique en donnant de l'eau, du sulfure de fer et du soufre :

$$Fe^2O^3,HO + 3HS = 4HO + 2FeS + S + (4\times34,5 + 2\times11,9 - 95,6 - 3\times2,3) \text{ calories}^2.$$

Le sulfate de chaux décompose le carbonate d'ammoniaque en donnant du sulfate d'ammoniaque et du carbonate de chaux :

$$SO^3,CaO + CO^2,AzH^4O = CO^2,CaO + SO^3,AzH^4O + (134,6 + 157,2 - 160,0 - x) \text{ calories}^3.$$

Enfin, l'acide carbonique libre est absorbé par la chaux hydratée :

$$CO^2 + CaO,HO = CO^2,CaO + HO + (134,6 + 34,5 - 48,5 - 108,0) \text{ calories.}$$

Toutes ces réactions exothermiques s'accomplissent à la température ordinaire; aussi, en sortant des caisses, l'*épuration chimique* du gaz est suffisante et il se rend par des tuyaux H dans les gazomètres, vastes cloches de tôle supportées par des contrepoids et renversées dans de grandes cuves de maçonnerie remplies d'eau (*fig.* 120).

654. — Les houilles à longue flamme sont celles qui conviennent le mieux pour la fabrication du gaz; 100 kilogrammes donnent de 23 à

1. Ce mélange s'obtient avec une dissolution concentrée de sulfate de protoxyde de fer qu'on agite à l'air, après lui avoir ajouté un excès de chaux éteinte; il se produit du sulfate de chaux et du protoxyde de fer qui, au contact de l'oxygène de l'air, se transforme en sesquioxyde de fer hydraté.

2. $2Fe + H + 4O = Fe^2O^3,HO + 95,6$ calories.

3. $C + O^3 + Ca = CO^2,CaO$ solide $+ 134,6$ calories.
$S + O^4 + H^4 + Az = SO^3,AzH^4O$ solide $+ 157,2$ calories.
$S + O^4 + Ca = SO^3,CaO$ solide $+ 160$ calories.
$C + O^3 + Az + H^4 = CO^2,AzH^4O + x$ calories.

Le nombre x n'a pas été mesuré.

27 mètres cubes de gaz, 4 à 5 kilogrammes de goudrons et 1 hectolitre 1/2 de coke dont le tiers est employé à chauffer les cornues; quant aux liquides ammoniacaux, ils servent à fabriquer les sels d'ammoniaque, en particulier le sulfate employé en agriculture.

655. Charbon des cornues. — On trouve contre les parois des cornues un coke très compact, très dur, gris noir et brillant; il provient des carbures d'hydrogène qui se sont décomposés au contact des parois rouges de la cornue. Ces composés, l'éthylène en particulier, se décomposent quand on les chauffe en donnant des combinaisons moins riches en carbone et un dépôt de charbon; c'est celui-ci qui se fixe contre les parois et qui forme une couche brillante dont l'épaisseur va sans cesse en augmentant, car le gaz d'éclairage touche continuellement les parois des cornues et une partie des carbures d'hydrogène qu'il renferme se décompose à leur contact.

Ce coke ou *charbon des cornues* est extrêmement dur et à grain très fin; il se laisse travailler à la scie et au tour. Comme il est bon conducteur de l'électricité, on l'emploie à faire les prismes de charbon employés dans les piles de Bunsen; il sert, en outre, à faire les baguettes entre lesquelles on fait passer l'arc électrique, des creusets infusibles et inattaquables par la plupart des réactifs, etc.

Le charbon des cornues étant extrêmement compact, brûle avec difficulté, mais à température élevée et sous l'influence d'un courant d'air actif, il devient un excellent combustible; étant formé de charbon à peu près pur, il développe en effet quand il brûle une grande quantité de chaleur, et aucune partie de celle-ci n'est distraite, pour échauffer les cendres qu'il ne laisse qu'en très petite quantité

656. Propriétés du gaz d'éclairage. — Le gaz d'éclairage est incolore; il est bien plus léger que l'air : sa densité est voisine de 0,5, ce qui le fait employer pour gonfler les ballons; il renferme toujours en petites quantités les substances nombreuses qui se condensent dans les goudrons, ainsi que des composés sulfurés, aussi noircit-il rapidement le cuivre et l'argent, en les recouvrant d'une couche de sulfure. Il doit aux mêmes matières une odeur forte et désagréable qui rend du reste de grands services en avertissant de l'existence d'une fuite, dès qu'il s'en produit une, dans les robinets ou dans les tuyaux de conduite

Le gaz brûle avec une extrême facilité au contact de l'air; en effet, les principales substances qu'il contient, formène, hydrogène, oxyde de carbone, brûlent elles-mêmes en se transformant en eau et acide carbonique en dégageant une quantité de chaleur considérable. Aussi un mélange de gaz d'éclairage avec de l'oxygène ou de l'air constitue-t-il un mélange détonant très dangereux. Si, en effet, on pénètre avec une bougie allumée dans une salle où se trouve ce mélange, il s'allume au contact de la flamme, brûle avec une très grande rapidité, produit

une élévation considérable de température et de pression, et donne naissance à de violentes explosions qui sont parfois la cause d'accidents graves. On trouve un faible exemple de ce qu'elles peuvent être, lors de la petite détonation qui se produit toujours dans la cheminée de verre d'un bec de gaz, au moment où on l'allume; il n'y a là qu'un bien petit volume du mélange détonant de gaz et d'air, et l'on peut se rendre compte de ce que serait l'explosion dans une chambre qui en serait entièrement remplie. Aussi, dès que la moindre odeur se manifeste dans une pièce où se trouvent des tuyaux et des becs de gaz, il faut immédiatement éteindre toutes les lumières et le feu, s'il y en a, fermer le robinet du *compteur à gaz*, et ouvrir toutes les fenêtres. Ce n'est que lorsque toute odeur a disparu qu'on peut sans danger rechercher les fuites, en promenant une bougie allumée devant les robinets et le long des tuyaux de conduite.

Le gaz d'éclairage en se répandant dans les appartements peut aussi causer des accidents d'asphyxie; sa composition montre, en effet, qu'il ne saurait entretenir la respiration.

657. Becs à gaz. — Le gazomètre de l'usine communique par sa partie supérieure avec des tuyaux qui amènent le gaz au loin et qui

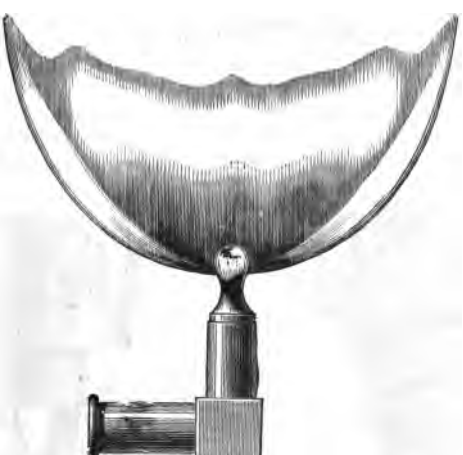


Fig. 121. — Bec papillon.

se terminent par des robinets garnis d'orifices de combustion, ou *becs à gaz*. Ceux-ci présentent différentes formes : Tantôt un tube recourbé à angle droit porte simplement à sa partie supérieure un petit trou rond (*bec bougie*) qui donne une flamme semblable à celle d'une bougie; tantôt le tube (*bec papillon*, fig. 121) est terminé par une petite

sphère creuse munie d'une fente longitudinale, et il donne une flamme plate étoilée et mince dite flamme en *papillon ;* dans le bec *manchester*,

Fig. 122. — Bec manchester.

le gaz s'échappe par deux petits trous placés en regard, et inclinés l'un sur l'autre, qui donnent la flamme représentée figure 122 ; enfin on

Fig. 123, 124. — Becs à galerie.

emploie des becs plus compliqués, dits *becs à galerie*, surmontés d'une cheminée de verre (*fig.* 123, 124).

658. De la flamme. — Le gaz d'éclairage brûle avec flamme. Nous avons dit, en effet (**236**), que celle-ci est toujours un gaz ou une vapeur en combustion, mais la flamme du gaz d'éclairage n'est pas constituée comme celle d'un jet d'hydrogène brûlant dans l'oxygène ou dans l'air; car on n'a plus affaire, ici, à un corps simple qui brûle, mais bien à un corps composé. La flamme n'est plus *homogène*, c'est-à-dire qu'elle ne présente plus en tous ses points le même aspect; en l'examinant avec attention, on y distingue facilement trois parties : 1° une couche extérieure; 2° une couche moyenne; 3° une couche intérieure.

Cette constitution de la flamme n'est du reste pas particulière au gaz de l'éclairage, elle est commune à tous les composés qui brûlent en se réduisant au préalable en matières gazeuses comme font une chandelle, une bougie, par exemple. En effet, dans ces dernières, la matière fondue qui monte par imbibition dans la mèche est tout d'abord décomposée par la chaleur, comme la houille que l'on distille, et transformée en produits carburés plus ou moins complexes, mais gazeux à cette température, et dont il est bien facile de constater l'existence.

659. — Tout d'abord, quand on éteint une bougie allumée en soufflant dessus, l'odeur désagréable que l'on perçoit est due à ces vapeurs

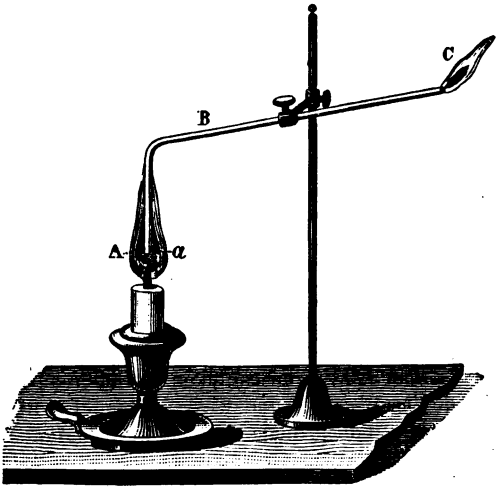


Fig. 125. — Gaz combustibles qui prennent naissance près de la mèche d'une bougie.

combustibles, et ce sont elles qui constituent le petit nuage blanchâtre qu'on voit s'élever au-dessus de la mèche; la preuve en est que si,

sans laisser à cette vapeur le temps de se refroidir, on approche une allumette enflammée à quelques centimètres de la mèche, on voit une petite traînée de flamme traverser l'air et arriver jusqu'à la bougie qu'elle rallume.

On peut du reste aller prendre les vapeurs formées en A*a*, au contact de la mèche, et les transporter plus loin à l'aide d'un tube recourbé B disposé comme le montre la figure 125 ; elles passent en partie par ce tube et en sortent sous la forme d'une fumée blanche qu'on peut enflammer à son extrémité C, en produisant une flamme tout à fait semblable à celle qui brûle autour de la mèche.

660. — Une mèche imbibée d'huile se comporte comme une chandelle ou comme une bougie, et un bec de gaz n'en diffère qu'en ce que la matière gazeuse qui se forme ici autour de la mèche, arrive toute formée à l'orifice de combustion ; le gaz combustible se forme dans les cornues de l'usine, tout comme en A*a* il se produit autour de la mèche, et on le transporte au loin par des tuyaux analogues au tube BC, à l'extrémité desquels il vient brûler quand on allume, comme il fait en C.

661. Constitution de la flamme d'un gaz composé. — La flamme d'une bougie, celles d'une chandelle, d'une lampe à huile, du gaz d'éclairage, etc., sont toutes constituées de la même manière. On y distingue : 1° à l'extérieur, une couche mince bleuâtre très chaude et presque invisible EI (*fig.* 126), dans laquelle, au contact de l'air en excès, la combustion est complète, tout le charbon devient acide carbonique, tout l'hydrogène eau ; il n'y reste aucun corps solide pour la rendre brillante (**238**); 2° une couche médiane B brillante et d'où vient la lumière ; son état tient à ce que l'oxygène de l'air absorbé en partie par la première couche, n'arrivant que difficilement à la seconde, la combustion y est incomplète, et comme 8 grammes d'oxygène, en s'unissant à un d'hydrogène pour faire de l'eau, dégagent plus de chaleur (29,2 calories) qu'en se combinant à 3 de charbon pour faire de l'acide carbonique (24,2 calories), l'hydrogène brûle de préférence en vertu du principe du travail maximum, et il reste des particules de charbon non brûlé, solides et incandescentes, qui rendent cette région de la flamme très éclairante ; 3° une partie centrale O, obscure et très peu chaude, tient en réserve les gaz qui s'échappent de la mèche ou du tuyau de conduite et qui vont brûler un peu plus loin en I ou en E, car l'air et l'oxygène ne pénètrent pas jusqu'en O.

Fig. 126.—Flamme d'un gaz composé.

662. — L'existence de ces trois couches peut être mise en évidence d'une façon bien simple, par exemple avec la flamme d'une

bougie; celle-ci brûlant dans un air tranquille de manière à ne pas être agitée, passons lentement au travers de la flamme une feuille de papier blanc et posons-la doucement sur l'extrémité de la mèche; en ne l'y laissant qu'un instant très court et la retirant ensuite, on y trouve une petite tache de graisse au point où le papier a touché la mèche qui en est imprégnée; autour de cette tache est un cercle blanc correspondant à la partie obscure O de la flamme, au réservoir de gaz ou de vapeur; ce cercle blanc est enveloppé d'un anneau noir provenant du charbon contenu dans la couche brillante B et qui s'est déposé à l'état de noir de fumée sur le papier froid; enfin le papier s'enflamme autour de cet anneau noir dans les points qui correspondent à la portion E peu lumineuse mais très chaude de la flamme. C'est là une expérience bien facile à faire et qu'on réussit très bien après l'avoir essayée deux ou trois fois.

663. — On peut encore montrer l'existence des trois couches à l'aide de la simple expérience que voici : si l'on place une bougie ou une chandelle au soleil de manière à lui faire projeter ombre sur une feuille de papier ou de carton, on aperçoit d'abord l'ombre de la bougie et de la mèche, puis celle de la flamme elle-même; or, celle-ci se compose de plusieurs portions inégalement opaques; la partie extérieure et peu lumineuse de la flamme, donne une ombre très claire, et, au contraire, la région la plus obscure de l'ombre correspond à la partie la plus brillante de la flamme. C'est donc cette dernière qui est la moins transparente, et ce sont précisément les particules de charbon incandescent disséminées à son intérieur, qui jouent le rôle d'écran et arrêtent en partie les rayons du soleil.

664. — La formation du charbon dans la partie brillante de la flamme est bien mise en évidence par l'anneau noir laissé sur le papier dans l'expérience précédente, mais on peut aussi recueillir ce charbon. Si l'on plonge dans la flamme le tube BC de la figure 125 en plaçant son orifice non plus près de la mèche, mais dans la zone brillante, on voit sortir par l'extrémité C une fumée épaisse et noire, précisément parce qu'elle est chargée de charbon sous la forme de poussière très fine ou de noir de fumée; c'est, nous l'avons dit, sur la combustion incomplète de la flamme des corps riches en charbon qu'est fondée la préparation (**139**) du noir de fumée.

665. — Étant donnée une flamme *homogène* comme celle de l'hydrogène, on peut aisément la transformer en une flamme *hétérogène* présentant les trois couches que nous venons d'indiquer; il suffit pour cela de faire pénétrer à son intérieur un gaz composé capable de donner du charbon par sa combustion incomplète.

On réalise cette expérience au moyen d'un flacon à trois tubulures (*fig.* 127), dans lequel on prépare de l'hydrogène par l'action du zinc sur l'acide sulfurique étendu (**469**); le gaz qui se dégage sort d'un côté

par un simple tube effilé A adapté à l'une des tubulures, et il brûle avec sa flamme ordinaire, homogène et peu éclairante, quand on l'enflamme à l'extrémité de ce tube. La 3e tubulure porte un tube étiré par en haut, élargi à la base B, et dans le renflement duquel on introduit un tampon de coton imbibé d'une matière volatile riche en charbon, comme la *benzine* $C^{12}H^{6}$; l'hydrogène qui sort par B emporte avec lui des vapeurs carburées et combustibles, aussi quand on présente une allumette enflammée à l'orifice effilé du tube B le gaz brûle avec une flamme hétérogène et éclairante qui présente les trois couches caractéristiques de la flamme des gaz composés.

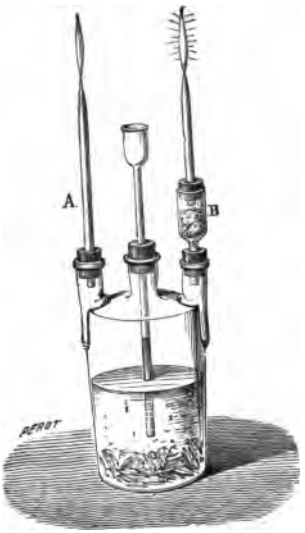


Fig. 127.—Transformation d'une flamme homogène en flamme hétérogène.

666. — Quand on active la combustion du gaz de l'éclairage ou des lampes à huile de manière à la rendre plus complète, la flamme devient plus chaude, le charbon qui y reste est porté à un plus haut degré d'incandescence et, par suite, on rend la flamme plus éclairante; ce résultat s'obtient au moyen de cheminées de verre disposées autour de la flamme et qui déterminent la production d'un courant d'air; si celui-ci est trop énergique, la flamme est très chaude, mais comme presque tout le charbon est brûlé, elle manque d'éclat; s'il est trop lent, le charbon non brûlé est en grande quantité, mais la flamme, trop peu chaude pour qu'il arrive à l'incandescence, devient fuligineuse et peu éclairante.

Il faut donc, si l'on veut obtenir le maximum d'éclat, régler le tirage de façon telle que la couche brillante soit étendue et riche en carbone, mais aussi que la combustion soit assez complète pour que la température développée porte ce carbone à une vive incandescence.

667. Refroidissement d'une flamme. — La flamme étant produite par des gaz ou des vapeurs en combustion, et celle-ci n'ayant lieu qu'à une température élevée, on éteint une flamme en la refroidissant, ce qui peut se faire au moyen d'une toile métallique; si, en effet, on coupe transversalement une flamme avec une toile métallique à mailles serrées, celle-ci, qui est bonne conductrice de la chaleur, refroidit suffisamment les gaz qui la traversent, pour que leur combinaison avec

l'oxygène n'ait plus lieu; aussi voit-on sortir à travers les mailles de la toile une fumée plus ou moins épaisse. Elle est formée par les gaz qui en brûlant constituaient la flamme, et ceux-ci n'ont perdu aucune de leurs propriétés, car il suffit d'approcher une allumette enflammée du point où ils sortent de la toile, pour qu'ils s'allument et continuent de brûler. On comprend qu'une toile métallique sera d'autant plus efficace que ses mailles seront plus serrées, c'est-à-dire qu'elle contiendra sous la même surface une plus grande quantité de métal bon conducteur de la chaleur.

668. — Quand on souffle brusquement sur une flamme, l'air ainsi injecté se mêle aux gaz qui la constituent, les refroidit à une température à laquelle leur combustion dans l'oxygène ou dans l'air n'est plus possible, et la flamme s'éteint.

669. Lampe des mineurs. — C'est sur la propriété des toiles métalliques qu'est fondée la *lampe des mineurs* destinée à prévenir dans les mines de houille l'inflammation des mélanges de formène et d'air (*grisou*, **369**, **639**).

La lampe des mineurs est une lampe à huile d'une forme particulière, dont la flamme est enveloppée d'un cylindre épais de cristal surmonté d'une enveloppe cylindrique en toile métallique fermée de toute part (*fig.* 128). Au-dessous du cylindre de cristal se trouvent des ouvertures fermées par des toiles métalliques de telle façon que l'air puisse circuler dans la lampe; une cheminée de cuivre intérieure à l'enveloppe de toile métallique, et placée un peu au-dessus de la flamme, active le tirage. Lorsque la lampe se trouve au milieu d'un mélange détonant, celui-ci la remplit, prend feu au contact de la flamme, et brûle avec une petite explosion ; mais celle-ci est insuffisante pour briser l'enveloppe de cristal, et, d'autre part, la flamme du mélange gazeux, refroidie par le contact de la toile métallique, s'éteint et ne se propage pas au dehors.

Fig. 128. — Lampe des mineurs.

Grâce à cet appareil, les explosions deviennent plus rares, mais il s'en

produit malheureusement encore, soit que les toiles métalliques se déchirent par accident, soit que les ouvriers commettent l'imprudence d'enlever l'enveloppe destinée à les protéger.

5. — DE LA TERRE.

670. — Après avoir étudié la composition de l'air atmosphérique, et celle des eaux que l'on rencontre à la surface de la terre, il convient d'examiner brièvement la nature des matériaux qui constituent l'écorce solide de notre globe.

671. Enveloppe solide du globe. — L'écorce solide de la Terre est loin d'être homogène; c'est un mélange des plus complexes, et les substances qu'on y rencontre sont très différentes les unes des autres : tantôt elles sont *pierreuses*, d'autres fois *sableuses* ou *pulvérulentes*, parfois *métalliques*. Ces matériaux solides ou *roches* peuvent être disposés en bandes ou *strates* plus ou moins épaisses, formant des couches distinctes; on dit alors qu'ils sont *stratifiés*, et comme ils se sont déposés au sein d'un milieu liquide, on les nomme encore *roches sédimentaires*. D'autres ne sont jamais en lits stratifiés, mais en masses plus ou moins considérables; ils sont sortis de la Terre par voie d'*éruption;* on les appelle *roches plutoniques* ou *ignées*, car elles ont été élaborées dans l'intérieur incandescent de la Terre sous l'influence d'une forte chaleur et d'une pression considérable.

672. Roches sédimentaires. — Parmi les principaux composés qui, mélangés les uns aux autres, constituent les roches sédimentaires, nous trouvons :

1° *Les argiles*, qui sont des *silicates d'alumine* combinés avec de l'eau. Les argiles sont des substances blanches, grises ou jaunes, infusibles, à cassure terreuse, happant à la langue et formant avec l'eau une pâte plastique : l'argile ordinaire ou *terre glaise* est colorée en jaune plus ou moins rougeâtre par de l'oxyde de fer hydraté; c'est elle qui sert à fabriquer les tuyaux de conduite, les tuiles, les briques, les pots à fleurs, les creusets, etc., en un mot tous les objets de *terre cuite*.

Pour cela, on met l'argile en pâte avec de l'eau, puis on en façonne les divers objets que l'on cuit ensuite en les chauffant fortement dans un four; par cette opération l'argile perd son eau, devient rouge, dure et sonore; elle diminue notablement de volume, et comme les pièces façonnées pourraient, grâce à ce retrait, se fendre en cuisant, on ajoute du sable qui le diminue, mais qui a l'inconvénient de rendre la pâte plus difficile à travailler et plus poreuse après la cuisson.

L'argile très pure est d'un beau blanc; on la nomme *kaolin;* mélangée à du sable bien blanc, elle sert à fabriquer la *porcelaine*.

2° Les *calcaires* (carbonate de chaux compact ou cristallin), souvent mélangés d'argile, de silice, etc. Le carbonate de chaux pur et cristallin constitue les *marbres;* friable et plus ou moins impur, il forme toutes

les variétés de *pierre calcaire*, *pierre à bâtir*, *craie*, etc...; mélangé avec de l'argile, il constitue les *marnes*, qui sont tantôt blanches, tantôt diversement colorées par des oxydes métalliques.

3° Le *gypse* ou *pierre à plâtre* (sulfate de chaux hydraté) $SO^3CaO,2HO$. Il est très répandu dans toutes les couches de la terre, soit pur, soit mélangé de craie; sa texture est tantôt cristalline ou lamelleuse, tantôt grenue, compacte ou saccharoïde; c'est le gypse qui, après avoir été chauffé dans des fours où il a perdu son eau, devient le *plâtre*

4° *Les sables*, formés de grains de silice ou de calcaire, arrondis par les eaux.

5° *Les grès*, faits de grains de sable agglutinés entre eux et formant, comme dans les Vosges, des masses immenses d'une grande dureté; ils sont fréquemment colorés en jaune, en vert, en rouge, en bleu, par des oxydes métalliques.

6° Des *matières salines*, telles que phosphates, sulfates, carbonates, silicates; le sulfate de strontiane, par exemple, forme des montagnes tout entières.

7° *La houille* (**639**), qui se présente en couches plus ou moins puissantes et alternant avec des assises de grès ou de calcaires.

673. Roches ignées. — Les roches ignées sont des substances très complexes, constituées par des mélanges à proportions variables de composés plus simples parmi lesquels nous citerons :

1° Le *quartz* ou *cristal de roche;* acide silicique dont nous avons déjà parlé (**483**).

2° Les *feldspaths*, combinaisons de silicates d'alumine avec des silicates de chaux, de potasse, de soude, etc. Les feldspaths sont des substances cristallisées, blanches, un peu moins dures que le quartz, et fusibles au chalumeau en un émail blanc.

3° Le *mica*, silicate d'alumine, uni avec du silicate de magnésie, de fer ou de potasse; c'est une substance lamelleuse, facile à diviser en feuillets minces et élastiques ou en paillettes fines. Le mica peut être jaune, vert, brun, rouge, violet, noir, et possède souvent un éclat doré, argentin ou bronzé. Il est plus mou que le calcaire, plus dur que le gypse, et se laisse facilement réduire en une poudre onctueuse au toucher.

674. — Ces substances agglomérées entre elles et avec quelques autres matières telles que divers silicates, mélangées en nombre et en proportions excessivement variables, constituent les roches ignées (*granites*, *porphyres*, *syénite*, *serpentine*, *trachyte*, etc.). Ainsi le granite, par exemple, est formé de cristaux de quartz, de feldspath et de mica à peu près également disséminés dans la roche, très faciles à reconnaître, mais agglutinés entre eux de manière à constituer une pierre excessivement dure, à cassure cristalline et brillante, colorée en gris, et quelquefois en rouge.

675. Minerais métalliques. — Les minerais métalliques (oxydes, sulfures, etc.), se rencontrent le plus souvent sous la forme de *filons*. On appelle de ce nom des fentes ou fissures plus ou moins considérables qui se sont formées dans la croûte solide du globe, et qui, plus tard, sous l'influence de causes inconnues, ont été remplies par diverses matières minérales; celles-ci, venues de l'intérieur de la Terre, se sont refroidies très lentement, et ont cristallisé d'une façon plus ou moins nette. Ordinairement les minerais métalliques sont mélangés dans les filons avec des substances pierreuses étrangères, qui portent le nom de *gangues;* celles-ci sont formées surtout de silice, de carbonate de chaux, de sulfate de baryte, etc.

L'épaisseur d'un filon est très variable; elle varie de 10 centimètres à 40 ou 50 mètres.

676. — Les *amas* métallifères sont des masses de minerais plus ou moins considérables, qui n'ont aucune forme régulière; leur origine est la même que celle des filons, et ils renferment des substances analogues.

677. — Les minerais métalliques n'ont pas toujours une origine ignée; ils peuvent s'être déposés au sein de liquides, comme, par exemple, certains minerais de fer, *hématite brune*, *ocre* et *limonite*, etc. (sesquioxyde hydraté). Ce sont tantôt des masses plus ou moins compactes, tantôt des grains plus ou moins gros; tels sont les minerais *pisolithiques* (gros comme des pois) que l'on trouve en Lorraine, en Franche-Comté, dans le Berry, etc., et les minerais *oolithiques* (gros comme des œufs de poissons) que l'on rencontre dans l'Ardèche, la Côte-d'Or, le Jura, la Haute-Marne, etc.

678. Terre arable. — Toutes les substances pierreuses, si dures qu'elles puissent être, subissent avec le temps des altérations diverses et profondes. L'air humide altère rapidement les roches poreuses, surtout les calcaires; les variations brusques de température les fendillent et les désagrègent plus ou moins, selon qu'elles sont plus ou moins dures; les pluies, les eaux des fleuves, des rivières, en dissolvant certaines parties mieux que d'autres, contribuent à dégrader certaines substances, et à les faire tomber en poussière; enfin les vents emportant les poussières formées, les accumulent sur divers points, et quelquefois les transportent à de grandes distances.

Ces causes, et bien d'autres encore, détruisent peu à peu les pierres les plus dures et en mélangent les éléments; ce sont tous ces détritus qui, associés à ceux que produit la décomposion à l'air des matières végétales et animales, constituent la couche superficielle du sol, celle que l'on désigne sous le nom de *terre arable*, et qui se prête seule aux travaux de l'agriculture.

TABLEAUX

DE

QUELQUES DONNÉES NUMÉRIQUES

RELATIVES

AUX QUANTITÉS DE CHALEUR DÉGAGÉES

DANS LA FORMATION DES COMPOSÉS LES PLUS SIMPLES.

Tous les nombres contenus dans ces tableaux sont extraits du traité de M. Berthelot, *Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie*, et des tableaux publiés par ce savant dans l'*Annuaire du bureau des Longitudes* pour 1883.

I. — FORMATION DES GAZ PAR L'UNION DE LEURS ÉLÉMENTS GAZEUX, LES COMPOSÉS ÉTANT TOUS RAMENÉS AU MÊME VOLUME, CELUI QU'OCCUPENT 2 ÉQUIVALENTS OU 2 GRAMMES D'HYDROGÈNE SOUS LA PRESSION DE 760^{mm}.

NOMS.	ÉLÉMENTS.	ÉQUIVALENT DU COMPOSÉ GAZEUX.	CHALEUR DÉGAGÉE OU ABSORBÉE.
Acide chlorhydrique.	$H + Cl$	36,5	+ 22,0
— bromhydrique. . . .	$H + Br$	81	+ 13,5
— iodhydrique	$H + I$	128	— 0,8
Eau.	$2(H + O)$	9×2	$+ 29,5 \times 2$
Acide sulfhydrique.	$2(H + S)$	17×2	$+ 3,6 \times 2$
Ammoniaque	$H^3 + Az$	17	+ 12,2
Protoxyde d'azote	$2(Az + O)$	22×2	$- 10,3 \times 2$
Bioxyde d'azote	$Az + O^2$	30	— 21,6
Acide azoteux.	$2(Az + O^3)$	38×2	$- 11,1 \times 2$
— hypoazotique	$Az + O^4$	46	— 2,6
— azotique.	$2(Az + O^5)$	54×2	$- 0,6 \times 2$
— — hydraté . . .	$Az + O^6 + H$	63	+ 34,4
— hypochloreux	$2(Cl + O)$	$43,5 \times 2$	$- 7,6 \times 2$
— sulfureux.	$2(S + O^2)$	32×2	$+ 35,8 \times 2$
— sulfurique.	$2(S + O^3)$	40×2	$+ 48,2 \times 2$
— —	$2(SO^2 + O)$	80	$+ 12,4 \times 2$
Ozone.	$2(O + O^2)$	24×2	$- 14,8 \times 2$
Acide carbonique	$2(CO + O)$	22×2	$+ 34,1 \times 2$
— cyanhydrique	$C^2Az + H$	27	+ 7,8
Chlorure de cyanogène. . . .	$C^2Az + Cl$	61,5	+ 1,6

II. — FORMATION DES SELS SOLIDES DEPUIS L'ACIDE ET LA BASE ANHYDRES, TOUS DEUX SOLIDES.

AZOTATES.	CHALEUR DÉGAGÉE.	SULFATES.	CHALEUR DÉGAGÉE.	PHOSPHATES.	CHALEUR DÉGAGÉE.
$AzO^5 + HO$ (1) .	+ 1,1	$SO^3 + HO$ (1). .	+ 9,9	$\frac{4}{3}PhO^5 + HO$ (1).	+ 4,9
$AzO^5 + NaO$ . .	+ 54,4	$SO^3 + NaO$. . .	+ 61,7	$\frac{4}{3}PhO^5 + NaO$.	+ 39,8
$AzO^5 + BaO$ . .	+ 40,7	$SO^3 + BaO$. . .	+ 51,0	$\frac{4}{3}PhO^5 + CaO$. .	+ 26,7
$AzO^5 + SrO$ . .	+ 38,1	$SO^3 + SrO$. . .	+ 47,8		
$AzO^5 + CaO$ . .	+ 29,6	$SO^3 + CaO$. . .	+ 42,0	**CARBONATES (2).**	
$AzO^5 + PbO$ . .	+ 21,4	$SO^3 + PbO$. . .	+ 30,4		
$AzO^5 + AgO$ . .	+ 19,2	$SO^3 + ZnO$. . .	+ 19,7	$CO^2 + KO$ . . .	+ 40,3
		$SO^3 + CuO$. . .	+ 19,5	$CO^2 + NaO$. . .	+ 34,9
		$SO^3 + AgO$. . .	+ 28,0	$CO^2 + BaO$. . .	+ 25,0
				$CO^2 + CaO$. . .	+ 18,7

(1) Eau solide. — (2) CO^2 solide.

III. — FORMATION DES SELS SOLIDES DEPUIS L'ACIDE ANHYDRE GAZEUX ET LA BASE SOLIDE.

NOMS.	ÉLÉMENTS.	CHALEUR DÉGAGÉE.
Azotates	$AzO^5 + NaO$	+ 60,9
	$AzO^5 + BaO$	+ 47,8
Azotite.	$AzO^3 + BaO$	+ 33,8
Sulfates	$SO^3 + NaO$	+ 67,6
	$SO^3 + BaO$	+ 56,9
Carbonates.	$CO^2 + KO$	+ 43,3
	$CO^2 + NaO$	+ 37,9
	$CO^2 + BaO$	+ 28
	$CO^2 + SrO$	+ 26,7
	$CO^2 + CaO$	+ 21,7
	$CO^2 + PbO$	+ 10,8
	$CO^2 + AgO$	+ 9,8

V. — FORMATION DES PRINCIPAUX COMPOSÉS CHIMIQUES, LES COMPOSANTS ET LE COMPOSÉ ÉTANT PRIS SOUS L'ÉTAT PHYSIQUE (SOLIDE, LIQUIDE OU GAZEUX) QU'ILS PRÉSENTENT A 15 DEGRÉS.

NOMS.	COMPOSANTS.	COMPOSÉS.	ÉQUIVAL. DU COMPOSÉ.	CHALEUR DÉGAGÉE LE COMPOSÉ ÉTANT GAZEUX.	LIQUIDE.	SOLIDE.	DISSOUS
Acide chlorhydrique	$H + Cl$	HCl	36,5	+22,0	»	»	+39.
— bromhydrique	$H + Br$	HBr	81	+ 9,5	»	»	+29,
— iodhydrique	$H + I$	HI	128	— 6,2	»	»	+13,
Eau	$H + O$	HO	9	+29,1	+ 34,5	+ 35,2	»
Bioxyde d'hydrogène	$H + O^2$	HO^2	17	»	»	»	+ 25,
	$HO + O$	HO^2	17	»	»	»	— 10,
Acide sulfhydrique	$H + S$	HS	17	+ 2,3	»	»	+ 4,
Ammoniaque	$H^3 + Az$	AzH^3	17	+12,2	»	»	+ 21,
Hydrogène phosphoré gazeux	$H^3 + Ph$	PhH^3	34	+11,6	»	»	»
Protohydrure de carbone ou Acétylène (C diamant)	$C^2 + H$	C^2H	13	—30,5	»	»	»
Bihydrure [Éthylène] (C diamant)	$C^2 + H^2$	C^2H^2	14	— 7,7	»	»	»
Quadrihydrure [Formène] —	$C^2 + H^4$	C^2H^4	16	+18,5	»	»	»
Protoxyde d'azote	$Az + O$	AzO	22	—10,3	— 8,1	»	»
Bioxyde d'azote	$Az + O^2$	AzO^2	30	—21,6	»	»	»
Acide azoteux	$Az + O^3$	AzO^3	38	—11,1	»	»	— 4,
— hypoazotique	$Az + O^4$	AzO^4	46	— 2,6	+ 1,7	»	»
— azotique anhydre	$Az + O^5$	AzO^5	54	— 0,6	+ 1,8	+ 5,9	+ 14,
— — hydraté	$Az + O^5 + HO$	AzO^5HO	63	— 0,1	+ 7,1	+ 7,7	+ 14,
	$Az + O^6 + H$	AzO^6H	63	+34,4	+ 41,6	+ 42,2	+ 48,
— — 2e hydrate	$AzO^6H + 2H^2O^2$	$AzO^6H,2H^2O^2$	99	»	+ 5,0	»	»
— sulfureux	$S + O^2$	SO^2	32	+34,6	»	»	+ 38,
— sulfurique anhydre	$S + O^3$	SO^3	40	+45,9	»	+ 51,8	+ 70,
— — monohydraté	$SO^3 + O + HO$	SO^5,HO	49	»	+ 27,2	»	+ 36,
	$S + O^5 + HO$	SO^6,HO	49	»	+ 62,0	+ 62,4	+ 70,
— — bihydraté	$S + O^4 + H$	SO^4H	49	»	+ 96,5	+ 96,9	+105,
	$SO^4H + HO$	SO^4H,HO	58	»	+ 3,1	+ 4,5(4)	»
— phosphorique anhydre	$Ph + O^5$	PhO^5	71	»	»	+181,9	+202,
— — hydraté	$Ph + O^5 + 3HO$	$PhO^5,3HO$	98	»	+197,5	+200,0	+202,
— hypochloreux	$Cl + O$	ClO	43,5	— 7,6	»	»	— 2,
— chlorique hydraté	$Cl + O^5 + HO$	$ClO^5.HO$	84,5	»	»	»	— 12,
— perchlorique hydraté	$Cl + O^7 + HO$	ClO^7,HO	100,5	»	— 15,4	»	+ 4,
— carbonique C diamant	$C + O^2$	CO^2	22	+47	»	+ 50,0	+ 49,
— carbonique C amorphe				+48,5	»	+ 51,5	+ 51,
Oxyde de carbone C diamant	$C + O$	CO	14	+12,9	»	»	»
Oxyde de carbone C amorphe				+14,4	»	»	»
Sulf. de carbone. C diamant	$C + S^2$	CS^2	38	—10,55	— 7,2	»	»
Sulf. de carbone. C amorphe				— 9,05	— 5,7	»	»
Acide silicique. Si amorphe	$Si^2 + O^4$	Si^2O^4	60	»	»	+219,2	+207,
Acide silicique. Si cristallisé				»	»	+211,1	»

(4) Eau solide.

V. — FORMATION DES OXYDES MÉTALLIQUES.

NOMS	COMPOSANTS.	ÉQUIVAL.	CHALEUR DÉGAGÉE. ÉTAT SOLIDE	CHALEUR DÉGAGÉE. ÉTAT DISSOUS.
Potasse	$K + O$	47,1	+ 48,6	+ 82,3
	$K + O + HO$	56,1	+ 69,8	+ 82,3
	$K + H + O^2$		+ 104,3	+ 116,8
Soude	$Na + O$	31	+ 80,1	+ 77,6
	$Na + O + HO$	40	+ 67,8	+ 77,6
	$Na + H + O^2$		+ 102,3	+ 112,1
Ammoniaque	$Az + H^3 + 2HO$	35	»	+ 21,0
	$Az + H^3 + O^2$			+ 90,0
Chaux	$Ca + O$	28	+ 66,0	+ 75,05
	$Ca + O + HO$	37	+ 73,5	+ 75,05
	$Ca + H + O^2$	37	+ 108,0	+ 109,55
Strontiane	$Sr + O$	51,8	+ 65,7	+ 79,1
	$Sr + O + HO$	60,8	+ 74,3	+ 79,1
	$Sr + H + O^2$	60,8	+ 108,8	+ 113,6
Baryte	$Ba + O$	76,5	x	+ 14,0
Bioxyde de baryum	$BaO + O$	84,5	+ 6,05	»
Magnésie	$Mg + O + HO$	29	+ 74,9	»
	$Mg + H + O^2$		+ 109,4	»
Alumine	$Al^2 + O^3 + 3HO$	78,4	+ 195,8 ou	»
			+ 65,3×3	»
Protoxyde de mangan. (hydr.)	$Mn + O$	35,5	+ 47,4	»
Bioxyde de manganèse (hydr.)	$Mn + O^2$	43,5	+ 58,1	»
Protoxyde de fer (hydraté)	$Fe + O$	36,0	+ 34,5	»
Peroxyde de fer (hydraté)	$Fe^2 + O^3$	80	+ 95,6 ou	»
			+ 31,9×3	»
Oxyde magnétique	$Fe^3 + O^4$	116	+ 134,5 ou	
			+ 33,6×4	»
	$FeO + Fe^2O^3$	116	+ 4,5	
Oxyde de nickel (hydraté)	$Ni + O$	37,5	+ 30,7	»
Oxyde de cobalt (hydraté)	$Co + O$	37,5	+ 32,0	»
Oxyde d'or (hydraté)	$Au^2 + O^3$	221	— 5,6	»
— de zinc, anhydre	$Zn + O$	40,5	+ 43,2	»
— de zinc, hydraté	$Zn + O + HO$	49,5	+ 41,8	»
— de cadmium (hydraté)	$Cd + O$	64	+ 33,2	»
— de plomb, anhydre	$Pb + O$	111,5	+ 25,5	»
— de plomb, hydraté	$Pb + O + HO$	120,5	+ 26,7	»
Protoxyde de cuivre	$Cu^2 + O$	71,4	+ 21,0	»
Bioxyde de cuivre, anhydre	$Cu + O$	39,7	+ 19,2	»
Bioxyde de cuivre, hydraté	$Cu + O + HO$	48,7	+ 19,0	»
Protoxyde d'étain (hydraté)	$Sn + O$	67	+ 34,9	»
Bioxyde d'étain (hydraté)	$Sn + O^2$	75	+ 67,9	»
Protoxyde de mercure	$Hg^2 + O$	208	+ 21,1	»
Bioxyde de mercure (jaune)	$Hg + O$	108	+ 15,5	»
Oxyde d'argent	$Ag + O$	116	+ 3,5	»
Sesquioxyde d'argent	$Ag^2 + O^3$	240	+ 10,5	»
Protoxyde de platine	$Pt + O$	107	+ 7,5	»

VI. — FORMATION DES CHLORURES MÉTALLIQUES.

NOMS.	COMPOSANTS.	ÉQUIVAL.	CHALEUR DÉGAGÉE. ÉTAT SOLIDE.	CHALEUR DÉGAGÉE. ÉTAT DISSOUS.
Chlorure de potassium	$K + Cl$	74,6	+ 105,0	+ 190,8
— de sodium.	$Na + Cl$	58,5	+ 97,3	+ 96,2
— d'ammonium	$Az + H^4 + Cl$	53,5	+ 76,7	+ 72,7
— de lithium	$Li + Cl$	42,5	+ 93,5	+ 101,9
— de calcium	$Ca + Cl$	55,5	+ 85,1	+ 93,8
— de strontium	$Sr + Cl$	79,3	+ 92,3	+ 97,8
— de baryum	$Ba + Cl$	104	x + 31,7	x + 32,7
— de magnésium. . . .	$Mg + Cl$	47,5	+ 75,5	+ 93,5
— d'aluminium	$Al^2 + Cl^3$	132,9	+ 160,9 ou + 63,6×3	+ 237,8 ou + 79,3×3
— de manganèse. . . .	$Mn + Cl$	63	+ 56,0	+ 64,0
— de fer.	$Fe + Cl$	63,5	+ 41,0	+ 50,0
— de fer (per-)	$Fe^2 + Cl^3$	161,5	+ 96,0 ou + 32×3	+ 127,7 ou + 42,6×3
— de zinc	$Zn + Cl$	68	+ 48,6	+ 56,4
— de cadmium	$Cd + Cl$	91,5	+ 46,6	+ 48,1
— de plomb	$Pb + Cl$	139	+ 42,6	+ 39,2
— de nickel	$Ni + Cl$	65	+ 37,3	+ 46,8
— de cobalt.	$Co + Cl$	65	+ 38,2	+ 47,4
— d'étain	$Sn + Cl$	94,5	+ 40,2	+ 40,6
— d'étain (bi-).	$Sn + Cl^2$	130	+ 64,6 (liq.)	+ 78,7
— d'or (proto-).	$Au^2 + Cl$	232,5	+ 5,8	»
— d'or (per-).	$Au^2 + Cl^3$	303,5	+ 22,8	+ 27,3
— de cuivre (proto-). .	$Cu^2 + Cl$	98,9	+ 35,6	»
— de cuivre (bi-). . . .	$Cu + Cl$	67,2	+ 25,8	+ 31,3
— de mercure (proto-)	$Hg^2 + Cl$	235,5	+ 40,9	»
— de mercure (bi-). . .	$Hg + Cl$	135,5	+ 31,4	+ 29,8
— d'argent.	$Ag + Cl$	143,5	+ 29,2	»

VII. — FORMATION DES SULFURES MÉTALLIQUES.

(Ces nombres se rapportent au soufre solide; pour passer au soufre gazeux, il suffirait d'y ajouter +1,3 calories.)

NOMS.	COMPOSANTS.	ÉQUIVAL.	CHALEUR DÉGAGÉE LE COMPOSÉ ÉTANT	
			Solide.	Dissous.
Sulfure de potassium.	$K + S$	55,1	+ 51,1	+ 56,2
Polysulfure de potassium. . .	$KS + S^3$	103,1	+ 6,2	+ 2,6(1)
Sulfhydrate de potassium. . .	$KS + HS$ gaz	72,1	+ 9,5	+ 3,9(1)
Sulfure de sodium	$Na + S$	39,0	+ 44.2	+ 51,6
Polysulfure de sodium	$NaS + S^3$	87	+ 5,1	+ 2,5(1)
Sulfhydrate de sodium. . . .	$NaS + HS$ gaz	56	+ 9,3	+ 3,9(1)
Sulfure d'ammonium.	$Az + H^4 + S$	34	»	+ 28,4
Sulfhydrate d'ammonium. . .	$AzH^4S + HS$	51	»	+ 3,0(1)
Sulfure de lithium.	$Li + S$	23	»	+ 57,6
— de strontium.	$Sr + S$	59,8	+ 47,6	+ 53,0
— de calcium.	$Ca + S$	36	+ 46,0	+ 49,0
— de baryum.	$Ba + S$	84,5	x — 15,6	»
— de magnésium. . . .	$Mg + S$	28	+ 39,8	»
— d'aluminium.	$Al^2 + S^3$	75	+ 62,2	»
— de manganèse (2) . .	$Mn + S$	43,5	+ 22,6	»
— de fer.	$Fe + S$	44	+ 11,9	»
— de zinc.	$Zn + S$	48,5	+ 21,5	»
— de cadmium.	$Cd + S$	72	+ 17,0	»
— de cobalt	$Co + S$	45,5	+ 10,9	»
— de nickel.	$Ni + S$	45,5	+ 9,7	»
— de plomb	$Pb + S$	119,5	+ 8,9	»
— de cuivre (proto-) . .	$Cu^2 + S$	79	+ 10,1	»
— de cuivre	$Cu + S$	47,5	+ 5,1	»
— de mercure	$Hg + S$	116	+ 9,9	»
— d'argent.	$Ag + S$	124	+ 1,5	»

(1) Composants dissous. — (2) Les sulfures métalliques solides à partir de celui de manganèse sont les sulfures précipités; aucune expérience n'a été faite sur les sulfures cristallisés.

VIII. — FORMATION DU CYANOGÈNE ET DE SES COMPOSÉS.

NOMS.	COMPOSANTS.	COMPOSÉS.	ÉQUIVAL. DU COMPOSÉ.	CHALEUR DÉGAGÉE, LE COMP			
				GAZEUX	LIQUIDE.	SOLIDE.	DIS
Cyanogène	C^2 (diamant) + Az	C^2Az	26	—37,3	»	»	—
	$C^4 + Az^2$	C^4Az^2	52	—74,5	»	»	—
Acide cyanhydrique	C^2 (diam.) + Az + H	C^2AzH	27	—29,5	—23,8	»	—
	Cy. gaz + H	CyH	27	+ 7,8	+ 13,5	»	+ +
Chlorure de cyanogène	C^2 (diam.) + Az + Cl	C^2AzCl	61,5	—35,7	—27,2	»	
	Cy + Cl	CyCl	61,5	+ 1,6	+ 9,9	»	
Cyanure d'ammonium	C^2 (diam.) + Az^2 + H^4	C^2AzH,AzH^3	44	»	»	+ 3,2	—
	Cy + Az + H^4	CyAm	44	»	»	+ 40,5	+
— de potassium	C^2 (diam.) + Az + K	C^2AzK	65,1	»	»	+ 30,5	+
	Cy + K	CyK	65,1	»	»	+ 67,6	+
— de sodium	Cy + Na	CyNa	49	»	»	+ 60,4	+
— de calcium	Cy + Ca	CyCa	46	»	»	»	+
— de strontium	Cy + Sr	CySr	69,8	»	»	»	+
— de baryum	Cy + Ba	CyBa	94,5	»	»	x— 4,3	x—
— de zinc	Cy + Zn	CyZn	58,5	»	»	+ 29,3	
— de cadmium	Cy + Cd	CyCd	82	»	»	+ 20,0	
— de mercure	C^2 (diam.) + Az + Hg	C^2AzHg	126	»	»	—25,4	—
	Cy + Hg	CyHg	126	»	»	+ 11,9 + 19,4 Hg gaz	+ +
— d'argent	C^2 (diam.) + Az + Ag	C^2AzAg	134	»	»	—33,7	
	Cy + Ag	CyAg	134	»	»	+ 3,6	

(1) Cyanogène dissous.

— FORMATION DES PRINCIPAUX OXYSELS SOLIDES A PARTIR DE LEURS ÉLÉMENTS PRIS DANS L'ÉTAT (SOLIDE, LIQUIDE OU GAZEUX) QU'ILS OCCUPENT A 15 DEGRÉS.

NOMS.	FORMULES.	CHALEUR DÉGAGÉE.
otates	$Az + O^6 + K$	+ 118,7
	$Az + O^6 + Na$	+ 110,6
	$Az^2 + O^6 + H^4$	+ 87,9
	$Az + O^6 + Li$	+ 111,2
	$Az + O^6 + Sr$	+ 109,8
	$Ar + O^6 + Ca$	+ 101,2
	$Az + O^6 + Pb$	+ 52,8
	$Az + O^6 + Tl$	+ 58,1
	$Az + O^6 + Ag$	+ 28,7
lfates	$S + O^4 + K$	+ 171,1
	$S + O^4 + Na$	+ 163,2
	$S + O^4 + H^4 + Az$	+ 142,9
	$S + O^4 + Sr$	+ 164,7
	$S + O^4 + Ca$	+ 160
	$S + O^4 + Mg$	+ 150,6
	$S + O^4 + Mn$	+ 123,8
	$S + O^4 + Pb$	+ 107,0
	$S + O^4 + Zn$	+ 114,4
	$S + O^4 + Cu$	+ 90,2
	$S + O^4 + Ag$	+ 82,9
lorate . . .	$Cl + O^6 + K$	+ 94,6
	$KCl + O^6$	— 11,0
omate. . . .	Br gaz $+ O^6 + K$	+ 87,6
	$KBr + O^6$	— 11,1
date	I gaz $+ O^6 + K$	+ 128,4
	$KI + O^6$	+ 44,1
rchlorates. .	$Cl + O^8 + K$	+ 112,5
	$KCl + O^8$	+ 7,5
	$Cl + O^8 + Na$	+ 110,2
	$Cl + O^8 + Az + H^4$	+ 79,7
osphates. . .	$Ph + O^8 + Na^3$	+ 451,6
	$Ph + O^8 + Ca^3$	+ 460,6

NOMS.	FORMULES.	CHALEUR DÉGAGÉE.
Carbonates (carbone diamant).	$C + O^3 + K$	+ 138,9
	$C + O^3 + Na$	+ 135,1
	$C + O^3 + Sr$	+ 139,4
	$C + O^3 + Ca$	+ 134,7
	$C + O^3 + Mg$	+ 133,8
	$C + O^3 + Mn$	+ 104,0
	$C + O^3 + Pb$	+ 83,2
	$C + O^3 + Zn$	+ 97,1
	$C + O^3 + Ag$	+ 60,2
Bicarbonates. .	$C^2 + O^5 + K + H$	+ 232,8
	$C^2 + O^5 + Na + H$	+ 227,0
	$C^2 + O^5 + Az + H^4$	+ 203,6
	SELS ACIDES.	
Bisulfates . .	$SO^3 + SO^4K + S^2O^7K$	+ 13,1
	SO^4H solide $+ SO^4K = S^2O^8KH$	+ 7,5
	SO^4H solide $+ SO^4Na = S^2O^8NaH$	+ 8,1
	SELS DOUBLES.	
Sulfates	$SO^4K + SO^4Zn$	+ 2,1
	$SO^4K + SO^4Cu$	+ 0,3
	$SO^4K + SO^4Mn$	+ 0,5
	$SO^4Na + SO^4Zn$	+ 1,5
	$SO^4Na + SO^4Mn$	+ 0,9
	$KCl + 2MgCl$	+ 3,0
	$KCl + (MgCl, 6HO$	+ 1,1
	$KCl + CaCl$	+ 1,3
	$BaCl + BaBr$	+ 1,5
	$CO^3K + CO^3Na$	+ 2,0
	$SO^4K + SO^4Mg$	+ 4,4
	$SO^4Na + SO^4Mg$	+ 2,2

X. — HYDRATATION DES ACIDES ET DES BASES ANHYDRES.

COMPOSANTS.	COMPOSÉS.	ÉQUIVAL.	CHALEUR DÉGAGÉE. EAU LIQUIDE.	CHALEUR DÉGAGÉE. EAU SOLIDE.
	ACIDES.			
AzO^5 solide + HO	AzO^5,HO solide	63	+ 1,8	+ 1,1
AzO^5 liquide + HO. . . .	AzO^5,HO liquide . . .	63	+ 5,3	+ 4,6
SO^3 solide + HO.	SO^3,HO { liquide . . .	49	+ 10,2	+ 9,5
	SO^3,HO { cristallisé . .	49	+ 10,6	+ 9,9
IO^5 solide + HO	IO^5,HO cristallisé. . .	176	+ 1,5	+ 0,8
PhO^5 solide + 3HO. . . .	PhO^5,3HO cristallisé. .	98	+ 16,9	+ 14,8
	BASES.			
KO + HO.	KO,HO solide.	56,1	+ 21,2	+ 20,5
NaO + HO	NaO,HO solide	40	+ 17,8	+ 17,1
BaO + HO.	BaO,HO solide	85,5	+ 8,8	+ 8,1
BaO^2 + HO	BaO^2,HO solide	93,5	+ 1.4	+ 0,7
SrO + HO.	SrO,HO solide.	60,8	+ 8,6	+ 7,9
CaO + HO.	CaO,HO solide.	37	+ 7,55	+ 6,85
PbO + HO.	PbO,HO solide	120	+ 1,2	+ 0,5
S^2O^6,KO + HO.	S^2O^6,KO,HO solide. . .	165,5	+ 5,0	+ 4,3

XI. — HYDRATES FORMÉS PAR LES ACIDES ET LES BASES EN SE COMBINANT A DES PROPORTIONS D'EAU DIFFÉRENTES VERS 15 DEGRÉS.

COMPOSANTS.	COMPOSÉS.	ÉQUIVAL.	CHALEUR DÉGAGÉE. EAU LIQUIDE.	CHALEUR DÉGAGÉE. EAU SOLIDE.
HCl gaz $+ 2H^2O^2$	$HCl,2H^2O^2$ solide	72,5	$+ 14,1$	$+ 11,2$
	$HCl,2H^2O^2$ liquide	72,5	$+ 11,6$	$+ 8,7$
HCl gaz $+ 6,5H^2O^2$	$HCl,6,5H^2O^2$ liquide	153,5	$+ 16,5$	$+ 6,3$
HCl gaz $+ nH^2O^2$ (1)	HCl,nH^2O^2 liquide	$36,5 + 18n$	$+ 17,4$	$+ 17,4 - 1,41n$
AzO^6H gaz $+ 2H^2O^2$	$AzO^6H,2H^2O^2$ liquide	99	$+ 12,2$	»
AzO^6H liquide $+ 2H^2O^2$	$AzO^6H,2H^2O^2$ liquide	99	$+ 5,0$	»
AzO^6H liquide $+ 6,5H^2O^2$	$AzO^6H,6,5H^2O^2$ liquide	180	$+ 7,0$	»
$AzO^6H + nH^2O^2$ (1)	AzO^6H,nH^2O^2 liquide	$63 + 18n$	$+ 7,2$	$+ 7,2 - 1,41n$
SO^4H solide $+ HO$ solide	SO^4H,HO solide	58	»	$+ 3,75$
SO^4H liquide $+ HO$ liquide	SO^4H,HO liquide	58	$+ 3,1$	»
SO^4H liquide $+ nH^2O^2$ (1)	SO^4H,nH^2O^2 liquide	$49 + 18n$	$+ 8,5$	$+ 8,5 - 1,41n$
AzH^3 gaz $+ H^2O^2$	AzH^3,H^2O^2 solide	35	»	»
	AzH^3,H^2O^2 liquide	35	$+ 7,6$	$+ 6,2$
AzH^3 gaz $+ nH^2O^2$ (1)	AzH^3,nH^2O^2 liquide	$17 + 18n$	$+ 8,8$	$+ 8,8 - 1,41n$
$KHO^2 + H^2O^2$	KHO^2,H^2O^2 solide	74,1	$+ 8,9$	$+ 7,5$
$KHO^2 + 2H^2O^2$	$KHO^2,2H^2O^2$ solide	92,1	$+ 12,5$	$+ 9,6$
$KHO^2 + nH^2O^2$ (1)	KHO^2,nH^2O^2 liquide	$56,1 + 18n$	$+ 12,5$	$+ 12,5 - 1,43n$
$NaHO^2 + nH^2O^2$ (1)	$NaHO^2,nH^2O^2$ liquide	$40 + 18n$	$+ 9,8$	$+ 9,8 - 1,41n$
$BaHO^2 + 9HO$	$BaHO^2,9HO$ cristallisé	165,5	$+ 12,2$	$+ 5,7$
$BaHO^2 + nH^2O^2$	$BaHO^2,nH^2O^2$ liquide	$85,5 + 18n$	$+ 5,1$	$+ 5,1 - 1,41n$
$BaO^2 + 10HO$	$BaO^2,10HO$ cristallisé	$+ 174,5$	$+ 9,1$	$+ 1,9$
$SrHO^2 + 9HO$	$SrHO^2 + 9HO$ cristallisé	141,8	$+ 12,4$	$+ 5,9$

(1) n est pris ici très grand, c'est-à-dire que l'on envisage les dissolutions étendues.

XII. — DISSOLUTION DES PRINCIPAUX OXYSELS ANHYDRES OU HYDRATÉS DANS 400 ÉQUIVALENTS D'EAU, VERS 15 DEGRÉS.

FORMULES.	ÉQUIVAL.	CHALEUR DE DISSOLUTION.
AZOTATES.		
AzO^5,KO	101	— 8,3
AzO^5,NaO	85	— 4,7
AzO^5,AzH^4O	80	— 6,2
AzO^5,CaO	82	+ 2,0
$AzO^5,CaO,4HO$	118	— 3,8
AzO^5,SrO	105,8	— 2,5
$AzO^5.SrO,5HO$	150,8	— 6,5
AzO^5,BaO	130,5	— 4,6
AzO^5,PbO	165	— 4,1
AzO^5,AgO	170	— 5,7
$AzO^5,MgO,6HO$	110	— 2,1
$AzO^5,ZnO,6HO$	148,8	— 2,9
$AzO^5,CuO,6HO$	147,6	— 5,4
SULFATES.		
SO^3,KO	87	— 3,1
SO^3,NaO	71	+ 0,4
$SO^3,NaO,10HO$	161	— 9,1
SO^3,AzH^4O	66	— 1,35
SO^3,CaO	68	+ 1,7
$SO^3,CaO,2HO$	86	— 0,3
SO^3,MgO	60	+ 10,2
$SO^3,MgO,7HO$	123	— 2,0
SO^3,MnO	75,7	+ 7,0
$SO^3,MnO,5HO$	120,7	— 0,3
SO^3,ZnO	80,5	+ 9,1
$SO^3,ZnO,7HO$	143,5	— 2,0
SULFATES (suite).		
$SO^3,FeO,7HO$	139	— 2,3
SO^3,CuO	79,7	+ 8,1
$SO^3,CuO,5HO$	124,7	— 1,45
SO^3,AgO	156	— 2,2
BISULFATES.		
SO^3,KO,SO^3HO	136,1	— 3,3
SO^3,NaO,SO^3HO	120,0	— 0,8
PHOSPHATES.		
$PhO^5,KO,2HO$	136,1	— 4,85
$PhO^5,2NaO,HO+24HO$	358	— 22,9
$PhO^5,2NaO,HO+14HO$	268	— 11,0
$PhO^5,3NaO$	164	+ 17,4
$PhO^5,2NaO,HO$	142	+ 5,1
CARBONATES.		
CO^2KO	69	+ 3,3
$CO^2,KO+\frac{3}{2}HO$	82,6	— 0,1
CO^2,NaO	53	+ 2,8
CO^2,NaO,HO	62	+ 1,1
$CO^2,NaO,10HO$	143	— 8,1
BICARBONATES.		
$2CO^2,KO,HO$	101	— 5,3
$2CO^2,NaO,HO$	84	— 4,3
$2CO^2,AzH^4O,HO$	79	— 6,3

XIII. — DISSOLUTION DES PRINCIPAUX CHLORURES ANHYDRES OU HYDRATÉS DANS 400 ÉQUIVALENTS D'EAU, VERS 15 DEGRÉS.

FORMULES.	ÉQUIVAL.	CHALEUR DE DISSOLUTION.	FORMULES.	ÉQUIVAL.	CHALEUR DE DISSOLUTION.
BaCl	104	+ 0,8	MnCl	63,0	+ 8,0
BaCl,2HO	122	— 2,6	MnCl,4HO . . .	99	+ 0,8
SrCl.	79,3	+ 5,5	FeCl	63,5	+ 9,0
SrCl,6HO . . .	133,3	— 3,6	FeCl,4HO . . .	99,5	+ 1,4
CaCl	58,5	+ 9,4	CuCl	67,2	+ 5,5
CaCl,5HO	112,5	— 1,3	CuCl,2HO . . .	85,2	+ 2,2
MgCl	47,5	+ 17,9	SnCl	94,5	+ 0,4
MgCl,6HO	101,5	+ 1,5	SnCl,2HO	102,5	— 2,6

Les tableaux XII et XIII permettent de calculer la chaleur de combinaison d'un sel anhydre avec l'eau pour former un hydrate solide; ainsi AzO^5,CaO, en se dissolvant dans l'eau, dégage 2 calories; $AzO^5,CaO,4HO$, en se dissolvant dans l'eau, en absorbe — 3,8. On a donc :

$$AzO^5,CaO + 400 \text{ équivalents d'eau} = AzO^5,CaO \text{ dissous} + 2 \text{ calories}$$
$$AzO^5,CaO,4HO + 400 \text{ équivalents d'eau} = AzO^5,CaO \text{ dissous} - 3{,}8 \text{ calories}$$

d'où :

$$AzO^5,CaO + 400 \text{ équivalents d'eau} - 2 \text{ calories} = AzO^5,CaO,4HO + 400 \text{ équivalents d'eau} + 3{,}8 \text{ calories}$$

et

$$AzO^5,CaO = AzO^5,CaO,4HO + 5{,}8 \text{ calories.}$$

Donc AzO^5,CaO, en se combinant à 4HO pour former l'hydrate $AzO^5,CaO,4HO$ solide, dégage 5,8 calories.

De même :

$$CaCl + 400 \text{ équivalents d'eau} = CaCl \text{ dissous} + 9{,}4 \text{ calories}$$
$$CaCl,6HO + 400 \text{ équivalents d'eau} = CaCl \text{ dissous} - 1{,}3 \text{ calories}$$

d'où :

$$CaCl + 400 \text{ équivalents d'eau} - 9{,}4 \text{ calories} = CaCl,6HO + 400 \text{ équivalents d'eau} + 1{,}3 \text{ calories}$$

et

$$CaCl = CaCl,6HO + 10{,}7 \text{ calories.}$$

Donc CaCl, en se combinant avec 6HO pour donner l'hydrate CaCl,6HO solide, dégage 10,7 calories.

XIV. — FORMATION DES PRINCIPAUX SELS DANS L'ÉTAT DISSOUS OU PRÉCIPITÉ AU MOYEN DES ACIDES DISSOUS (UN ÉQUIVALENT D'ACIDE DISSOUS DANS 2 LITRES OU 8 LITRES DE LIQUEUR) VERS 15 DEGRÉS.

BASES.	CHLORURES HCl 1 éq. = 2 l.	AZOTATES AzO^6H 1 éq. = 2 l.	SULFATES SO^4H 1 éq. = 2 l.	SULFURES HS 1 éq. = 8 l.	CYANURES CyH 1 éq. = 2 l.	CARBONATES CO^2 1 éq. = 15 l.
NaO (*). . . .	13,7	13,7	15.85	3,85	2,9	10,2
KO.	13,7	13,8	15,7	3,85	3,0	10,1
AzH^3.	12,45	12,5	14,5	3,1	1,3	5,3
CaO (1). . . .	14,0	13,9	15,6	3,9	3,2	9,8 (3)
BaO (**). . . .	13,85	13,9	18,4 (3)	»	3,2	11,1
SrO (2). . . .	14,0	13,9	15,4 (3)	»	3,1	10,5 (4)
MgO (3). . .	13,8 (6)	13,8 (6)	15,6	»	»	9,0
MnO (3). . . .	11,8	11,7	13,5	5,1 (3)	»	6,8 (4)
FeO	10,7	»	12,5	7,3	»	5,0
NiO	11,3	»	13,1	»	»	»
CoO	10,6	»	13,3	»	»	»
CdO	10,1	10,1	11,9	»	7,2 (3)	»
ZnO	9,8	9,8	11,7	9,6	7,3 (3)	5,5
PbO	7,7 (7)	7,7	10,7 (3)	13,3	»	6,7
	10,7 (4)	»	»	»	»	»
CuO	7,5 (5)	7,5	9,2	15,8	»	2,4
HgO	9,45	»	»	24,35	15,5	»
AgO (1). . . .	»	5,2	7,2	27,9	20,9 (3)	6,9
	+ 20,1 (3)	»	»	»	»	»
$\frac{4}{3}Al^2O^3$ (5). . .	9,3	»	10,5	»	»	»
$\frac{4}{3}Fe^2O^3$ (5) . .	5,9	5,9	5,7	»	»	»
$\frac{4}{3}Cr^2O^3$ (1). . .	6,9	»	8,2	»	»	»

(*) 1 équivalent = 2 litres. — (1) 1 équiv. = 25 litres. — (**) 1 équiv. = 6 litres. — (2) 1 équiv. = 10 litres. — (3) Précipité; observation qui s'applique aux carbonates terreux et métalliques, ainsi qu'aux oxydes et sulfures métalliques. — (4) Cristallisé. — (5) Hydraté. — (6) 1 équiv. = 4 litres; ce qui s'applique à tous les sels formés par des oxydes insolubles. — (7) Très étendu.

XV. — FORMATION DE QUELQUES SUBSTANCES ORGANIQUES.

NOMS.	COMPOSANTS.	ÉQUIVAL.	CHALEUR DÉGAGÉE, LE COMPOSÉ ÉTANT			
			GAZEUX.	LIQUIDE.	SOLIDE.	DISSOUS DANS L'EAU.
Acide acétique. . . .	$C^4 + H^4 + O^4$	60	+ 121,5	+ 126,6	+ 129,1	+ 127,0
	$C^4H^4 + O^4$	»	»	+ 138,3	+ 133,9	»
	$C^4H^2 + H^2O^2 + O^2$	»	»	+ 118,7	+ 121,2	»
Acétate de soude. . . .	$C^4 + H^3 + Na + O^4$	82	»	»	+ 179,2	+ 176,0
— de potasse. . .	$C^4 + H^3 + K + O^4$	98,1	»	»	+ 184,9	+ 180,7
Acide oxalique.	$C^4 + H^2 + O^8$	90	»	»	+ 197,0	+ 194,7
Alcool.	$C^4 + H^6 + O^2$	46	+ 60,7	+ 70,5	»	+ 73,0
	C^4H^4 gaz $+ H^2O^2$ gaz	»	+ 16,9	+ 26,5	»	»
	C^4H^4gaz$+H^2O^2$liquide	»	»	+ 16,9	»	+ 19,4
Benzine	$C^{12} + H^6$	78	— 12,0	— 5,0	—2,7	»
	$3(C^4H^2)$	»	+ 171,0	»	»	»
Glucose	$C^{12} + H^{12} + O^{12}$	180	»	»	+ 269,0	+ 267,0
Essence de térébenthine	$C^{20} + H^{16}$	136	+ 8,6	+ 17,0	»	»

XVI. — FORMATION DES SELS AMMONIACAUX SOLIDES.

NOMS.	FORMULES.	CHALEUR DÉGAGÉE.
Depuis l'acide hydraté solide et la base gazeuse.		
Azotate. . . .	$AzO^6H + AzH^3$	+ 34,0
Sulfate. . . .	$SO^4H + AzH^3$	+ 33,8
Depuis leurs éléments gazeux.		
Chlorhydrate.	$Cl + H^4 + Az$	+ 76,7
Bromhydrate.	$Br(gaz) + H^4 + Az$	+ 71,2
Iodhydrate. .	$I(gaz) + H^4 + Az$	+ 56,0
Sulfhydrate .	$S^2(gaz) + H^5 + Az$	+ 42,4
Azotite. . . .	$O^4 + H^4 + Az^2$	+ 64,8
Azotate. . . .	$O^6 + H^4 + Az^2$	+ 87,9
Perchlorate .	$Cl + O^8 + H^4 + Az$	+ 79,7
Sulfate. . . .	$S + O^4 + H^4 + Az$	+ 135,0

NOMS.	FORMULES.	CHALEUR DÉGAGÉE.
Acide et base gazeux.		
Chlorhydrate.	$HCl + AzH^3$	+ 42,5
Bromhydrate.	$HBr + AzH^3$	+ 45,6
Iodhydrate. .	$HI + AzH^3$	+ 44,2
Cyanhydrate .	$HCy + AzH^3$	+ 20,5
Sulfhydrate .	$H^2S^2 + AzH^3$	+ 23,0
Azotate. . . .	$AzO^6H + AzH^3$	+ 41,9
Depuis l'oxacide anhydre, l'eau et la base, tous trois gazeux.		
Azotate. . . .	$AzO^5 + HO + AzH^3$	+ 47,1
Azotite. . . .	$AzO^3 + HO + AzH^3$	+ 33,7
Sulfate. . . .	$SO^3 + HO + AzH^3$	+ 45,1
Bicarbonate .	$C^2O^4 + H^2O^2 + AzH^3$	+ 30,4

XVII. — CHALEUR DE DISSOLUTION DANS L'EAU DES PRINCIPAUX CORPS GAZEUX, RAPPORTÉS AU MÊME VOLUME (CELUI DE 2 GRAMMES D'HYDROGÈNE A LA PRESSION DE 760^{mm}).

NOMS.	FORMULES.	POIDS MOLÉCULAIRE (1).	CHALEUR DÉGAGÉE.
Chlore	Cl^2	71	3,0
Brome	Br^2	160	8,3
Acide chlorhydrique	HCl	36,5	17,4
— bromhydrique	HBr	81	20,0
— iodhydrique	HI	128	19,4
— sulfhydrique	H^2S^2	17 × 2	4,75
Ammoniaque	AzH^3	17	8,8
Acide azoteux	$2(AzO^3)$	38 × 2	13,8
— azotique	$2(AzO^5)$	54 × 2	29,8
— azotique hydraté	AzO^6H	63	14,4
— sulfureux	$2(SO^2)$	32 × 2	7,7
— sulfurique	$2S^2O^6$	40 × 2	24,6
— hypochlorique	2(ClO)	43,5 × 2	4,7 × 2
— carbonique	$2CO^2$	44	5,6
— cyanhydrique	C^2AzH	27	6,1
Cyanogène	C^4Az^2	52	6,8

(1) Poids de 4 volumes.

XVIII. — CHANGEMENTS D'ÉTATS ISOMÉRIQUES DES CORPS SIMPLES.

NOMS.	ÉQUIVAL.	CHALEUR DÉGAGÉE.
Oxygène changé en ozone $3O = O^3$	24	— 14,8
Soufre octaédrique, en soufre insoluble	16	0,0 à 18°; <0 à 112°
Soufre amorphe insoluble, en soufre amorphe soluble	16	+ 0,04
Soufre amorphe soluble, en S. octaédrique	16	— 0,04
Soufre mou, en soufre octaédrique	16	+ 0,20
Soufre prismatique, en S. octaédrique	16	+ 0,04
Phosphore blanc, en Ph rouge cristallisé	31	+ 19,2
Phosphore blanc, en Ph rouge amorphe	31	+ 20,7 à + 9,3 et — 1,0 suivant les variétés.
C. amorphe (du charbon de bois), en diamant	6	+ 1,5
Si amorphe, en Si cristallisé	28	+ 8,1

XIX. — CHALEUR LATENTE DE FUSION DE QUELQUES CORPS, SIMPLES OU COMPOSÉS.

NOMS.	FORMULES.	ÉQUIVAL.	TEMPÉRAT. DE FUSION.	CHALEUR DE FUSION.
Brome	Br	80	— 7,3	—0,13
Iode	I	127	+ 113,6	—1,49
Soufre	S	16	+ 113,6	—0,15
Phosphore	Ph	31	+ 44,2	—0,15
Mercure	Hg	100	— 39,5	—0,28
Plomb	Pb	103	+ 335	—0,53
Bismuth	Bi	210	+ 265	—2,6
Étain	Sn	59	+ 235	—0,84
Cadmium	Cd	56	+ 500	—0,65
Argent	Ag	108	+ 954	—0,23
Platine	Pt	98,6	+ 1775	—2,68
Eau	HO	9	0,0	—0,715
Acide azotique anhydre	AzO^5	54	+ 29,5	—4,14
— — monohydraté	AzO^5,HO	63	— 47	—0,6
— sulfurique monohydraté	SO^3,HO	49	+ 8	—0,43
— — bihydraté	SO^4H,HO	58	+ 8,8	—1,84
— phosphorique hydraté	$PhO^5,3HO$	98	+ 42	—2,5
Hydrate chlorhydrique	$HCl,2H^2O^2$	72,5	— 18	—2,47
Benzine	$C^{12}H^6$	78	+ 4,5	—2,27
Azotate de soude	AzO^5,NaO	85	+ 333,5	—5,5
— de potasse	AzO^5,KO	101	+ 306	—4,9
Chlorure de calcium hydraté	CaCl,6HO	109,5	+ 28,5	—4,46
Phosphate de soude hydraté	$PhO^6Na^2H,24HO$	358	+ 36	—23,9

XX. — CHALEUR LATENTE DE VAPORISATION DE QUELQUES CORPS, SIMPLES OU COMPOSÉS, RAPPORTÉS AU MÊME VOLUME GAZEUX (CELUI DE 2 GRAMMES D'HYDROGÈNE SOUS LA PRESSION ATMOSPHÉRIQUE).

NOMS.	FORMULES.	POIDS MOLÉCULAIRE (1).	CHALEUR LATENTE.
Brome (liquide)	Br^2	160	7,2
Iode (liquide)	I^2	254	6,0
Soufre (liquide)	S^4	64	4,6
Mercure (liquide)	Hg^2	200	15,4
Eau	H^2O^2	18	9,65
Ammoniaque	AzH^3	17	4,4
Protoxyde d'azote	2AzO	44	4,4
Acide hypoazotique	AzO^4	46	4,3
— azotique anhydre (liquide)	$2AzO^5$	108	4,8
— — hydraté	AzO^6H	63	7,25
— sulfureux	$2SO^2$	64	6,2
— sulfurique anhydre (solide)	S^2O^6	80	11,8
— carbonique (solide)	$2CO^2$	44	6,1
Sulfure de carbone	$2CS^2$	76	6,4
Acide cyanhydrique	C^2AzH	27	5,7
Benzine	$C^{12}H^6$	78	7,2

(1) Poids de 4 volumes.

PARIS, IMPRIMERIE A. LAHURE
9, Rue de Fleurus, 9

14 DAY USE
RETURN TO DESK FROM WHICH BORROWED

LOAN DEPT.

This book is due on the last date stamped below, or on the date to which renewed.
Renewed books are subject to immediate recall.

11 Dec'68 DW

REC'D LD
NOV 27 '63 -4 PM

SENT ON ILL
MAR 20 1995
U. C. BERKELEY

LD 21A-40m-4,'63
(D6471s10)476B

General Library
University of California
Berkeley

32512

QD511
D5

Ditte, A.
Traité élémentaire de chimie...

32512

QD511
D5

UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY